

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：黄鹏伟

专业班级：新能源材料技术专业 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

授课日期 1-4周

教案编号01

课程名称	《分析化学》		专业班级	新能源材料技术专业
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第一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(√)			
素质(思政)内容与要求	定量分析中的误差及有效数字的学习与实践，是培养科学素养与推动国家发展的重要环节。误差分析要求学生理解系统误差与随机误差的本质，树立严谨求实的科学精神，通过优化实验设计与操作流程，减少误差，体现“实事求是”的哲学观。有效数字的规范使用则强化了数据客观性与诚信意识，避免因数据失真误导决策，损害社会信任。同时，误差控制与有效数字的合理取舍隐含资源节约与环保理念，例如通过减少试剂浪费与优化仪器使用，助力“双碳”目标实现。此外，误差溯源与解决方案的探索，锻炼了学生的创新思维与问题解决能力，为高端制造业与绿色发展提供技术支撑。深入掌握误差与有效数字知识，不仅是科学研究的基石，更是推动中国从制造大国迈向制造强国、实现经济高质量发展的关键一步。			
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。
- 5、培养学生严谨求实的科学精神，增强资源节约与环保意识，助力高质量发展。

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。

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

$$E = -0.04$$

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

例 3：测定值为 80.35，真实值 85.39。E

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

$$E = -0.04$$

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

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) = $\bar{X} - X$

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

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:

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

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

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

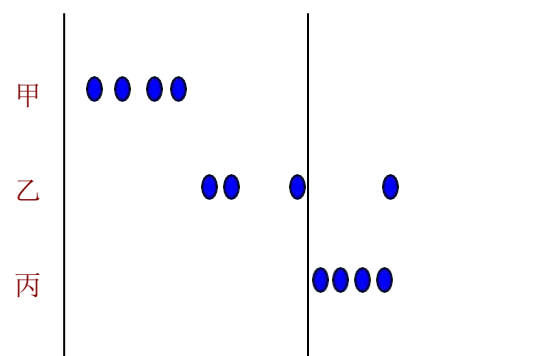
$$\text{第二组: } \bar{d}_2 = \frac{\sum |d_i|}{n} = 0.24$$

第一组： $S_1 = 0.28$ $S_2 = 0.34$

由此说明：第一组的精密度好。

3、准确度与精密度的关系（总结）

	1	2	3	4	平均值
甲	0.20	0.20	0.18	0.17	0.19
乙	0.40	0.30	0.25	0.23	0.30
丙	0.36	0.35	0.34	0.33	0.35



由甲、乙、丙三人的实验数据分析结果：（标准值为0.31）

甲：精密度很高，但平均值与标准样品数值相差很大，说明准确度低。

乙：精密度不高，准确度也不高。

丙：精密度高，准确度也高。

准确度高必须精密度高，精密度高并不等于准确度高。

二、误差来源及消除方法

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。

1、系统误差：由某种固定原因所造成的误差，使测定结果系统偏高或偏低。当重复进行测量时，它会重复出现。

①仪器误差：由于使用的仪器本身不够精确受造成的。

例：未经过校正的容量瓶，移液管、砝码等。

②方法误差：由分析方法本身造成的。

例：重量分析中由于沉淀的溶解、共沉淀现象。

滴定分析中，干扰离子的影响，等当点、突跃范围和滴定终点不符合。

③试剂误差：由于所用水和试剂不纯造成的。

④操作误差：由于分析工作者掌握分析操作的条件不熟练，个人观察器官不敏锐和固有的习惯所致。

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。

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

$$\text{被测组分含量} = \text{测的含量} \times \text{校正系数}$$

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→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： $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = ?$

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

$$= 0.3283456$$

以相对误差最大的为准。

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

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

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

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。
- 6、提升数据处理能力，培养诚信意识与严谨态度，推动绿色可持续发展。

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。

$1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ 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 $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ 其质量为 53.00g；

1 mol $1/5 \text{KMnO}_4$ 其质量为 31.60g。

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

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

3、体积 (**V**)：单位为米³ (m^3)

分析化学中：升 (L)；毫升 (ml)；微升 (μl)。

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

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/m^3 ； g/cm^3 ； 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

三、分析化学计算基础

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)

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

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。

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

$T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.005316\text{g/mol}$ 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。

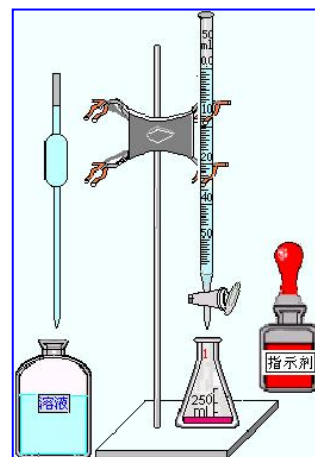
第二节 滴定分析结果计算

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：

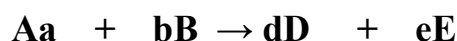
滴定管、三角瓶、标准溶液、被测溶液、指示剂



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：

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

$$c_2、V_2 \text{—稀释后所需溶液的浓度和体积。}$$

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

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

$$m = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.2500 \text{ L} \times 294.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1.471 \text{ (g)}$$

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)

(1) 解：已知M_{HCl} = 36.46 g·mol⁻¹

$$c = (1.19\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} \times (1.0 \times 10^3\text{mL}) \times 0.37) / 36.46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

(2) 解：根据稀释定律

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

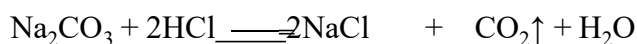
$$V_{\text{HCl}} = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times (1.0 \times 10^3\text{mL}) / 12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 8.4\text{mL}$$

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_{Na₂CO₃} = 105.99 g·mol⁻¹

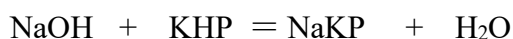


$$c_{\text{HCl}} = 2(m/M)_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}} = 2 \times (0.2023\text{g} / 105.99\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) / 37.70 \times 10^{-3}\text{L} \\ = 0.1012\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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_{KHP} = 204.22 g·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。

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 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 $0.09026\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 $0.09908 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，HCl标准溶液对NaOH的滴定度 $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}$ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 为多少？

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



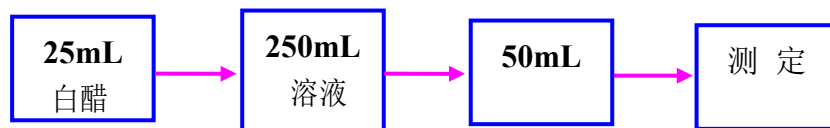
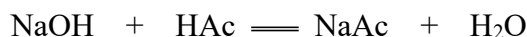
$$T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0.00396 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

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。

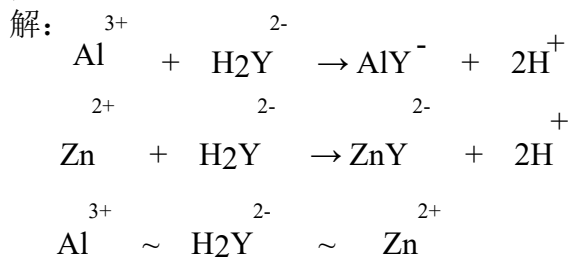
解:



- (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
X = 60.05	Σd = 0.16	Σd ² = 0.0070
Σd ²	0.0070	
S = $\frac{\Sigma d^2}{n-1} = \frac{0.0070}{5-1} = 0.04$		
P = 95% 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：02

课程名称	《分析化学》		专业班级	新能源材料技术专业
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第二章滴定分析法概述			
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(√)			
素质（思政）内容与要求	滴定分析法的学习与实践，是培养科学素养与推动国家发展的重要途径。它不仅要求学生掌握精确的操作技能与数据处理能力，还培育了严谨求实的科学精神与安全意识。通过滴定终点的准确判断与误差控制，学生能够增强资源节约与环保意识，减少试剂浪费，助力绿色可持续发展。同时，滴定分析法的应用锻炼了创新思维与问题解决能力，为高端制造业与“双碳”目标实现提供技术支持。深入学习滴定分析法，不仅是科学研究的基石，更是推动中国从制造大国迈向制造强国、实现经济高质量发展的重要支撑。			
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。			

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。
- 5、培养精确操作与科学精神，增强环保意识，助力高端制造业创新发展。

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笫一种标准溶液。

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 8-9周

教案编号03

课程名称	《分析化学》		专业班级	新能源材料技术专业
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第三章酸碱滴定法			
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(√)			
素质 (思政) 内容与要求	酸碱滴定法的学习与实践, 是培养科学素养与推动国家发展的重要环节。它不仅要求学生掌握精确的操作技能与终点判断能力, 还培育了严谨求实的科学精神与安全意识。通过合理选择指示剂与优化实验条件, 学生能够减少试剂浪费, 增强资源节约与环保意识, 助力绿色可持续发展。同时, 酸碱滴定法的应用锻炼了创新思维与问题解决能力, 为高端制造业与“双碳”目标实现提供技术支持。深入学习酸碱滴定法, 不仅是科学研究的基石, 更是推动中国从制造大国迈向制造强国、实现经济高质量发展的重要支撑。			
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

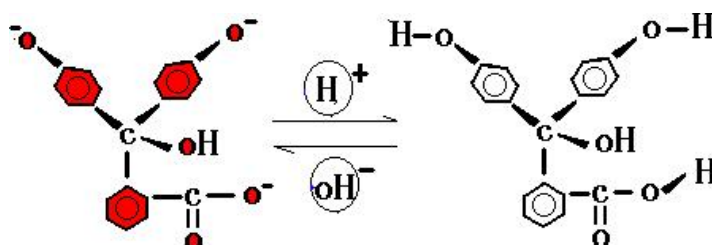
1、指示剂的变色原理及变色范围

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{[HIn]/[In⁻]}决定，也即指示剂颜色的变化也是由{[HIn]/[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
一份0.2%甲基红 + 3份0.1%溴甲酚绿			
	$4.0 \sim 4.4$	$\text{pK}_{\text{HIn}} = 5.4$	$\text{pH} > 5.6 \sim 6.2$
	<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。

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

滴定开始至化学计量点前

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

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

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。

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

$$\text{pH} = 4.30$$

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。

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

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。

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

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。

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

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

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

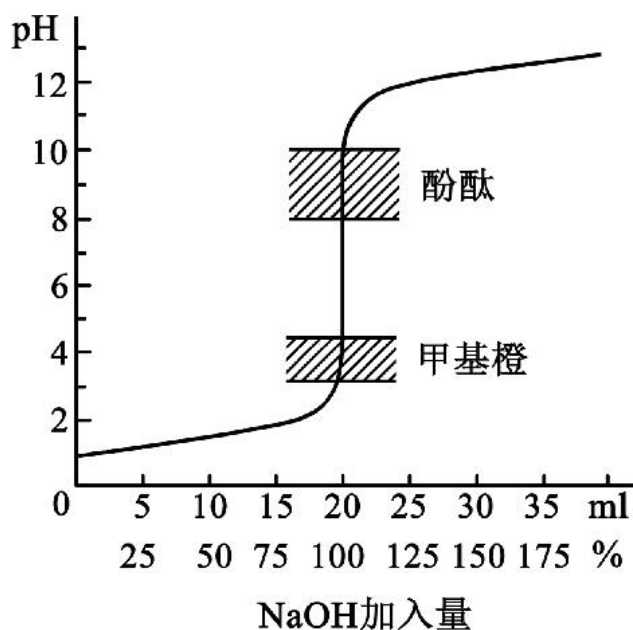


图5-1 0.1000mol/L NaOH滴定20.00ml 0.1000mol/L HCl的滴定曲线

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 $\pm 0.1\%$ 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。

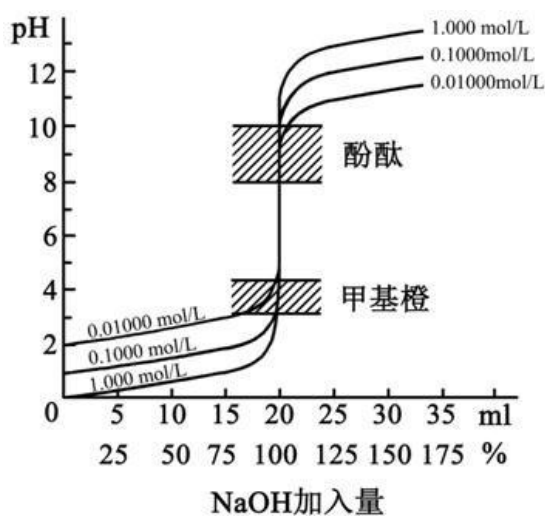


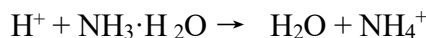
图5-2 不同浓度的NaOH滴定HCl滴定曲线

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_bK_b>20K_w, c_b/K_b>500, 故按最简式(5-5)计算:

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

$$p\text{OH}=2.88 \quad \text{则} \quad p\text{H}=14-2.88=11.12$$

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。

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

因为C_a=C_b=0.1000mol/L 故 $p\text{OH} = pK_b +$

例如, 当滴入19.98ml HCl滴定液

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

$$p\text{H}=14-7.66=6.34$$

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=0.05000mol/L, 又因cK_a>20K_w, c/K_a>500, 故按最简式(5-7)计算。

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

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

$$p\text{H} = 5.28$$

4. 化学计量点后

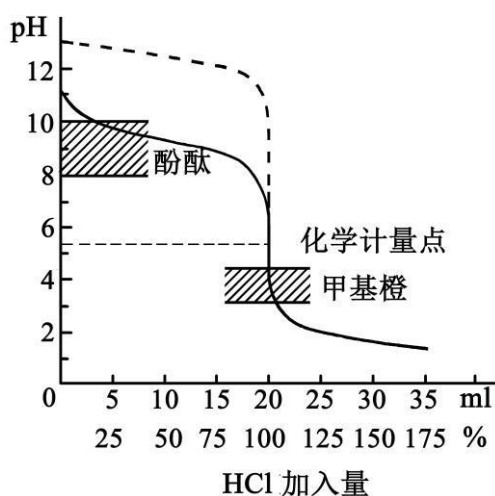
由于过量HCl的存在, 抑制了的水解, 溶液的pH值仅由过量的HCl的量和溶液体积来决定, 其计算方法同强酸滴定强碱。例如, 滴入HCl 20.02ml(化学计量点后0.1%)时的pH为:

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

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

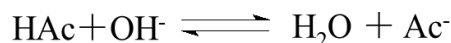
加入的HCl		剩余的NH ₃ ·H ₂ O		计算式	pH
%	ml	%	ml		
0	0	100	20.00	$[\text{OH}^-] = \sqrt{c_b K_b}$	11.12
50	10.00	50	10.00	$\text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$	9.24
90	18.00	10	2.00		8.29
99	19.80	1	0.20		7.25
99.9	19.98	0.1	0.02		6.34
100	20.00	0	0		$[\text{H}^+] = K$
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	$[\text{OH}^-] = 10^{-4.3}$ $[\text{H}^+] = 10^{-9.7}$	9.70
101.0	20.20	1	0.20	$[\text{OH}^-] = 10^{-3.3}$ $[\text{H}^+] = 10^{-12}$	10.70

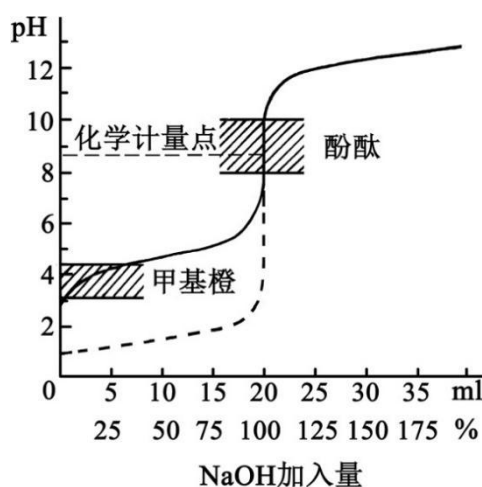


图5-4 0.1000mol/L NaOH滴定20.00ml 0.1000mol/L HAc的滴定曲线由

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

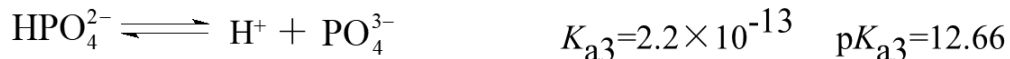
1. 多元酸的滴定

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。

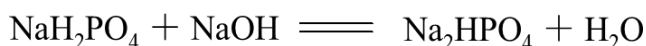
对于 H_2A ，当 $c_a K_{a1} \geq 10^{-8}$ ，且 $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$ 时， H_2A 第一步解离的质子（ H^+ ）与碱定量作用，而第二步解离的质子（ H^+ ）不能同时作用。

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。

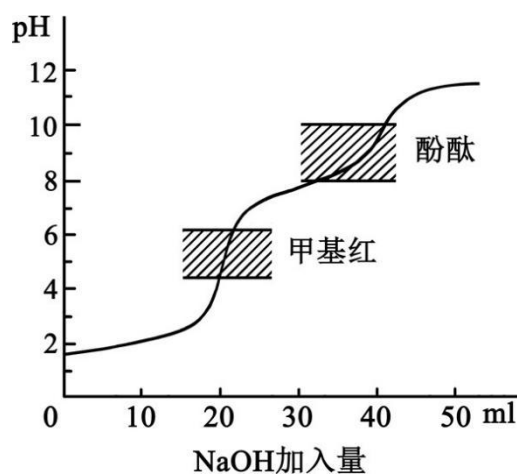


图5-5 0.1000mol/L NaOH滴定20.00ml 0.1000mol/L H₃PO₄的滴定曲线

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:

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

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

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:

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

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

可选择酚酞作指示剂。

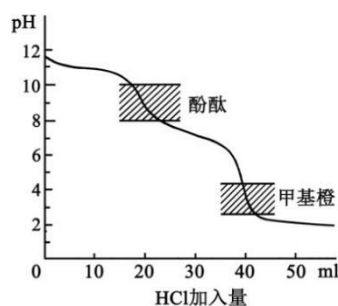
2. 多元碱的滴定

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:

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

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

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

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摇, 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 , 加新煮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

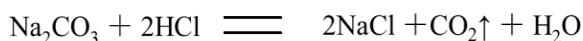
市售浓盐酸密度为1.19g/ml，质量分数为0.37，物质的量浓度约为12mol/L。配制浓度为0.1mol/L HCl滴定液1000ml应取浓HCl的体积：

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

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 $\text{H}^+(K_a=3.24 \times 10^{-4})$, 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 $\omega(\text{NaHCO}_3)$ — NaHCO_3 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；
 $M(\text{NaHCO}_3)$ — NaHCO_3 的摩尔质量，g/mol；
 m_s —称取样品 NaHCO_3 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 CO_2 生成 Na_2CO_3 ，故 NaOH 中常混有 Na_2CO_3 。我们可以采用双指示剂滴定法，分步测定出 NaOH 和 Na_2CO_3 的含量。

以HCl为滴定液，第一化学计量点时， NaOH 全部被中和，而 Na_2CO_3 只被中和到 NaHCO_3 ， $[\text{H}^+] \approx \sqrt{K}$ ， $\text{pH}=8.3$ ，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 NaHCO_3 进一步被中和，形成 H_2CO_3 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 Na_2CO_3 的含量。

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

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

式中 $\omega(\text{NaOH})$ — 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；

$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ — Na_2CO_3 的质量分数；

$2V_2$ —滴定消耗在 Na_2CO_3 组分上的HCl滴定液的体积，ml；

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

m_s —称取样品的质量，g。

人体血浆中 HCO_3^{2-} 的浓度

人体血液约95%以上的 CO_2 是以 HCO_3^{2-} 子形式存在。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 HCO_3^{2-} 反应生成 CO_2 ，并使 CO_2 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 HCO_3^{2-} 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 10-11周

教案编号04

课程名称	《分析化学》		专业班级	新能源材料技术专业
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第四章沉淀滴定法			
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 (√)			
素质 (思政) 内容与要求	沉淀滴定法的学习与实践, 是培养科学素养与推动国家发展的重要途径。它不仅要求学生掌握精确的操作技能与终点判断能力, 还培育了严谨求实的科学精神与安全意识。通过优化沉淀条件与减少试剂浪费, 学生能够增强资源节约与环保意识, 助力绿色可持续发展。同时, 沉淀滴定法的应用锻炼了创新思维与问题解决能力, 为高端制造业与“双碳”目标实现提供技术支持。深入学习沉淀滴定法, 不仅是科学研究的基石, 更是推动中国从制造大国迈向制造强国、实现经济高质量发展的重要支撑。			
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。			

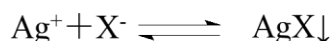
第一节 概述

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

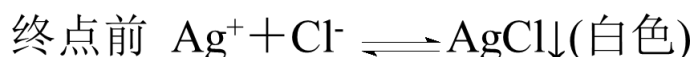
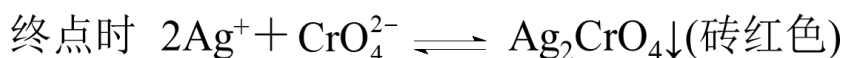
一、铬酸钾指示剂法的原理和条件

（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：

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

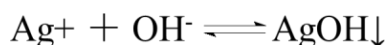
由于K₂CrO₄溶液呈黄色，当浓度高时，其颜色在实际滴定中会影响终点判断，因此在实际滴定中，的浓度约为 5.0×10^{-3} mol/L比较合适。通常在反应液总体积为50~100ml溶液中，加入5%（g/ml）K₂CrO₄指示剂1~2ml，此时的浓度约为 $2.6 \times 10^{-3} \sim 5.2 \times 10^{-3}$ mol/L。

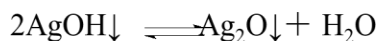
2. 在中性或弱碱性溶液（pH=6.5~10.5）中滴定。

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°C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

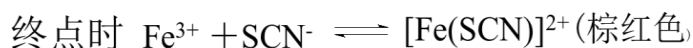
一、铁铵矾指示剂法的原理和条件

(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^+

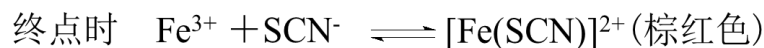
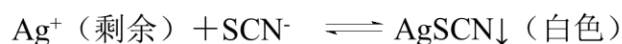
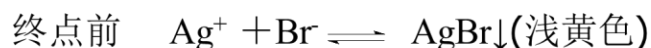
直接滴定法是在酸性溶液中, 以铁铵矾为指示剂, 用KSCN或 NH_4SCN 滴定液滴定 Ag^+ 溶液的银量法。在滴定过程中, Ag^+ 首先与 SCN^- 反应生成 AgSCN 白色沉淀, 当 Ag^+ 沉淀完全后, 稍过量的滴定液 SCN^- 与 Fe^{3+} 结合生成 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 配离子, 使溶液呈现棕红色, 即表示到达滴定终点。



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，Fe³⁺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(HNO₃)溶液中进行。溶液的酸度一般控制在pH=0~1，以防止Fe³⁺水解生成Fe(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AgNO₃滴定液，然后再加入铁铵矾指示剂。否则Fe³⁺可将I⁻氧化成I₂，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 、、 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NH₄SCN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AgNO₃滴定液（0.1mol/L）25.00ml，置于250ml锥形瓶中，加纯化水50ml、稀HNO₃ 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;

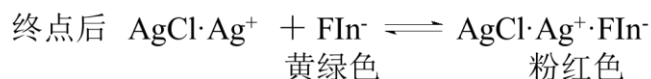
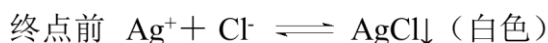
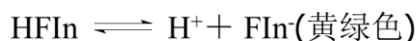
m_s —称取KBr样品的质量, g。

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

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。

授课日期 12-13周

教案编号05

课程名称	《分析化学》		专业班级	新能源材料技术专业
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第五章氧化还原滴定法			
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(√)			
素质 (思政) 内容与要求	氧化还原滴定法的学习与实践，是培养科学素养与推动国家发展的重要环节。它不仅要求学生掌握精确的操作技能与终点判断能力，还培育了严谨求实的科学精神与安全意识。通过合理选择氧化还原指示剂与优化实验条件，学生能够减少试剂浪费，增强资源节约与环保意识，助力绿色可持续发展。同时，氧化还原滴定法的应用锻炼了创新思维与问题解决能力，为高端制造业与“双碳”目标实现提供技术支持。深入学习氧化还原滴定法，不仅是科学研究的基石，更是推动中国从制造大国迈向制造强国、实现经济高质量发展的重要支撑。			
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：

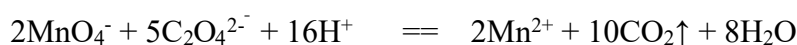
①酸碱滴定法是离子互换反应，反应历程简单、快速。

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

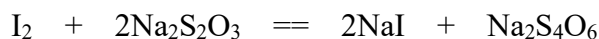
2、氧化还原滴定法滴定终点的确定

①标准溶液自身做指示剂



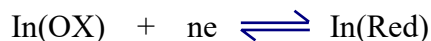
高锰酸钾为紫色，极稀溶液中呈无色。过量的半滴 KMnO_4 ，溶液变粉色。

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



该反应为可逆反应

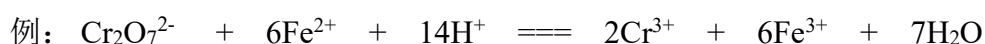
氧化型

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。

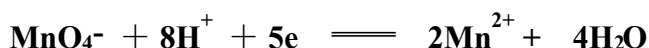
指示剂的标准电极电位和终点电位越接近误差越小。

介绍表 7—12 常用的氧化还原指示剂。

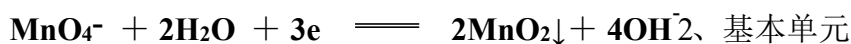
二、高锰酸钾法

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。

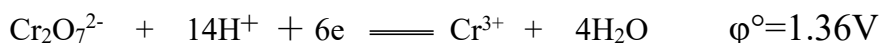
② 间接法测氧化性物质：

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。

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

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。

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。

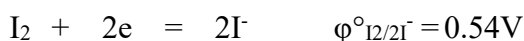
⑤ KMnO_4 法不用指示剂，它自身为指示剂，而 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法需要用氧化-还原指示剂。

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。



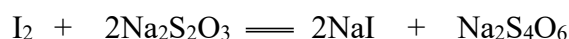
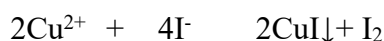
测定范围： SO_4^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 SnO_4^{2-} 等。

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

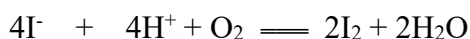
（无色） $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ （蓝色）直

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：

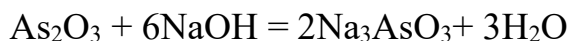
[1] I₂ 先溶于40%KI 溶液中，再加水稀释后（KI 浓度为4%左右）；因为I₂ 难溶中水，但易溶于KI 中。 $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$

[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

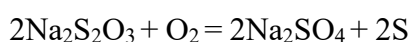
2、Na₂S₂O₃ 标准溶液的配制和标定：

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。

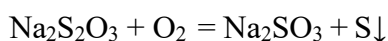
a 与溶解在水中的CO₂ 反应



b 与空气中的O₂ 反应



c 与水中微生物反应



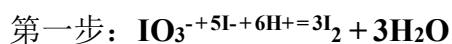
根据上述原因， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制应采取下列措施：

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。

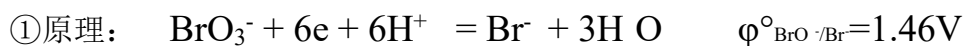
标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液基准物有 KIO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等。



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。

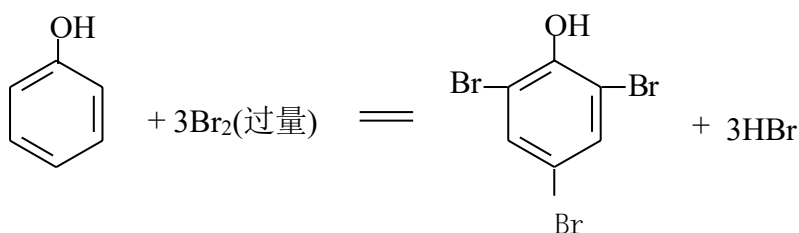


在酸性溶液是强氧化剂。

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

$\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 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 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 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。

授课日期 14-15周

教案编号06

课程名称	《分析化学》		专业班级	新能源材料技术专业
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第六章配位滴定法			
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(√)			
素质 (思政) 内容与要求	配位滴定法的学习与实践，是培养科学素养与推动国家发展的重要途径。它不仅要求学生掌握精确的操作技能与终点判断能力，还培育了严谨求实的科学精神与安全意识。通过合理选择配位剂与优化实验条件，学生能够减少试剂浪费，增强资源节约与环保意识，助力绿色可持续发展。同时，配位滴定法的应用锻炼了创新思维与问题解决能力，为高端制造业与“双碳”目标实现提供技术支持。深入学习配位滴定法，不仅是科学研究的基石，更是推动中国从制造大国迈向制造强国、实现经济高质量发展的重要支撑。			
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。			

配位滴定法

一、方法简介

复习无机化学内容：



配位键和离子键

命名：硫酸四氨合铜

配位体：NH₃

配位数：4

配位原子：N

1、配位滴定法（coordinative titration）：以配位反应为基础的滴定分析法。

2、作为配位滴定的反应必须符合的条件：

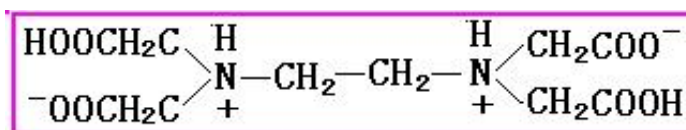
- ① 生成的配合物要有确定的组成，即中心离子与配位剂严格按一定比例化合。
- ② 生成的配合物要有足够的稳定性。
- ③ 配位反应速度要足够快。
- ④ 有适当的反映理论终点到达的指示剂或其它方法。

二、EDTA 及其分析应用方面的特性

1、EDTA 的性质：

EDTA：Ethlene-diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸

分子结构：



含两个氨基（—N<）；含四个羧基（—COOH）的氨羧配位剂，用H₄Y表示。

EDTA 物理性质：

- ① 溶于水，22°C时的溶解度为 0.02g/100mL；
- ② 难溶于酸和一般有机试剂；
- ③ 易溶于氨溶液、苛性碱溶液中，生成相应的盐；
- ④ 乙二胺四乙酸二钠盐（Na₂H₂Y·2H₂O）习惯上也称为EDTA。

Na₂H₂Y·2H₂O：白色结晶状粉末，无臭无味，无毒，稳定。室温下饱和溶液的浓度为 0.3mol/L，中性，pH = 4.7。

电离过程： $\text{H}_6\text{Y}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_5\text{Y}^+$

在酸性溶液中 H₆Y²⁺就相当于六元酸，有六级离解平衡。

H₆Y²⁺	H⁺ + H₅Y⁺	K₁=1.26 × 10⁻¹	pK₁=0.90
H₅Y⁺	H⁺ + H₄Y	K₂=2.51 × 10⁻²	pK₂=1.60
H₄Y	H⁺ + H₃Y⁻	K₃=1.00 × 10⁻²	pK₃=2.00
H₃Y⁻	H⁺ + H₂Y²⁻	K₄=2.14 × 10⁻³	pK₄=2.67
H₂Y²⁻	H⁺ + HY³⁻	K₅=6.92 × 10⁻⁷	pK₅=6.16
HY³⁻	H⁺ + Y⁴⁻	K₆=5.501 × 10⁻¹¹	pK₆=10.26

因此，EDTA在溶液中有七种型体，表示为H₆Y²⁺、H₅Y⁺、H₄Y、H₃Y⁻、H₂Y²⁻、HY³⁻和Y⁴⁻。

pH<1时，强酸性溶液，它主要以H₆Y²⁺形式存在；

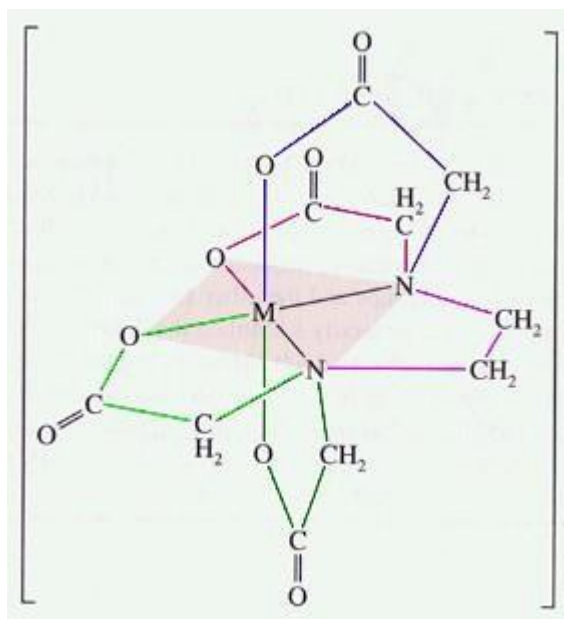
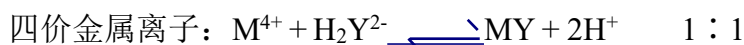
pH>10.34时，碱性溶液，Y⁴⁻形式存在。

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⁺。

二价金属离子： $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{MY}^{2-} + 2\text{H}^+$ 1：1

三价金属离子： $\text{M}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{MY}^- + 2\text{H}^+$ 1：1



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

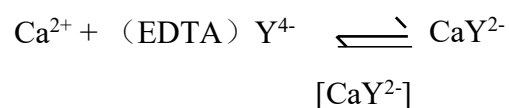
1、配合物的稳定常数



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

K_{MY} 越大，配合物越稳定。

例：MY 型（1：1）配合物



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

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

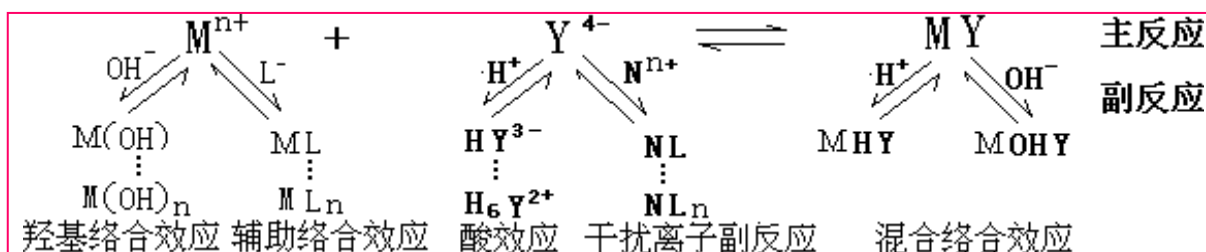
介绍：K 不稳 = 1/K 稳

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 $\alpha_{Y(H)}$ 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。

$\alpha_{Y(H)}$ 越大，表示参加配位反应 Y 的浓度越小，副反应越严重；

$\alpha_{Y(H)=1}$ 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 lg $\alpha_{Y(H)}$ 。

4、配合物的条件稳定常数（又称表观稳定常数）

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

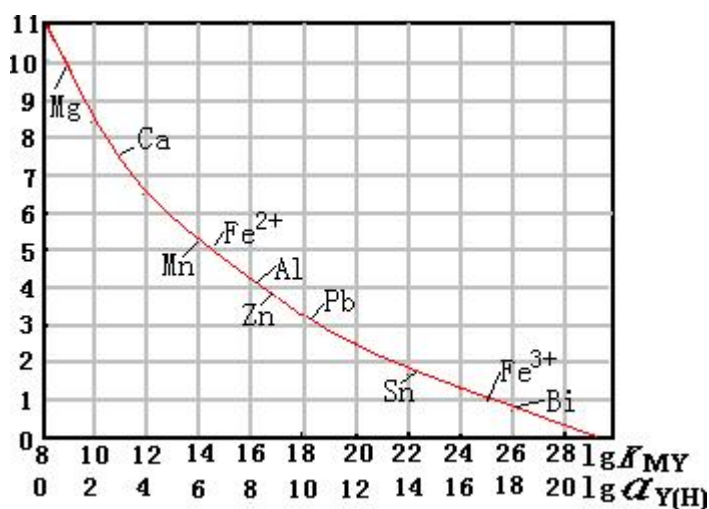
计算最高允许酸度： $\log \alpha_{Y(H)} = \log K_{MY} - 8$

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 $\text{pH} \sim K_{MY}$ 曲线, 就得到酸效应曲线或称为林旁曲线。



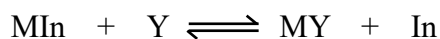
曲线上金属离子位置所对应的 pH 值, 就是滴定该种离子时所允许的最小 pH 值, 即最大酸度。

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

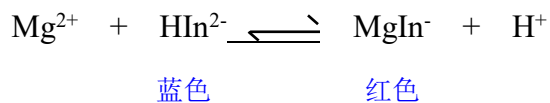
滴入EDTA时金属离子逐步被配合, 当达到反应的等当点时, 已与指示剂配合的金属离子被EDTA 夺出, 释放出指示剂。



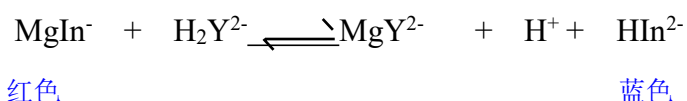
颜色乙

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。

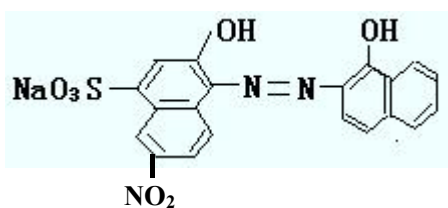
例如：稳定性 $MgIn^{-} < MgY^{2-}$ ，颜色由红变为蓝色。金属离子与指示剂所形成配合物要符合： $\log KMin' > 4$ 同时还要求： $\log KMY' - \log KMin' \geq 2$

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：

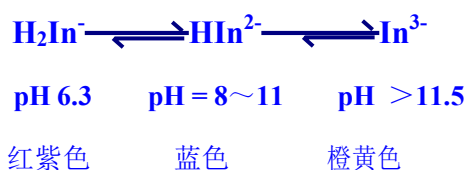
- ① 铬黑T（EBT）



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。

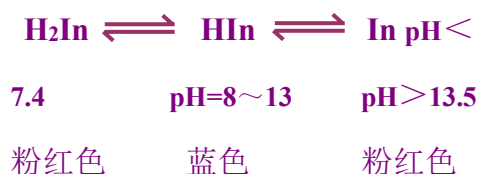
铬黑T以 H_2In^- 表示。



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pH < 8或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-萘偶氨基)-3-萘甲酸；p274 页表 7-7 中pH = 5 时，数值为 6.45 而不是 6.6，应更正。

授课日期 16-17周

教案编号07

课程名称	《分析化学》		专业班级	新能源材料技术专业
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第七章电位分析法			
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	<ol style="list-style-type: none"> 1. 能说出参比电极、指示电极的概念和直接电位法测定溶液pH的原理。 2. 熟练掌握酸度计的使用方法及使用酸度计进行溶液pH测量的操作技能。 3. 学会永停滴定仪的使用方法, 知道永停滴定法在医学分析中的应用。 			
教学重点	<ol style="list-style-type: none"> 1、原电池的构成及电动势和电极电位的计算 2、指示电极和参比电极基本概念和分类 3、pH的测定原理及方法 4、电位滴定的基本原理 5、永停滴定法的原理和分类 			
教学难点	<ol style="list-style-type: none"> 1、电动势和电极电位的计算公式 2、电极的基本构造、响应机理 3、pH玻璃电极的基本原理 4、电位滴定终点的确定方法 5、永停滴定法的分类 			
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(√)			
素质 (思政) 内容与要求	<p>电位分析法的学习与实践, 是培养科学素养与推动国家发展的重要环节。它不仅要求学生掌握精确的电极操作与数据处理能力, 还培育了严谨求实的科学精神与安全意识。通过优化实验条件与减少资源消耗, 学生能够增强资源节约与环保意识, 助力绿色可持续发展。同时, 电位分析法的应用锻炼了创新思维与问题解决能力, 为高端制造业与“双碳”目标实现提供技术支持。深入学习电位分析法, 不仅是科学研究的基石, 更是推动中国从制造大国迈向制造强国、实现经济高质量发展的重要支撑。</p>			
作 业	<p>玻璃电极的不对称电位能否消除?</p> <p>采用永停滴定法测量时, 何时回路中电流强度最大? 在其三种类型中, 如何根据电流强度的变化确定滴定终点?</p>			
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。			

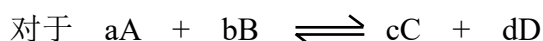
电位分析法

一、电化学基础知识

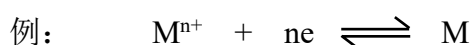


金属溶解进水中遗留下自由电子，而金属离子受金属表面负电子的吸引聚集在金属表面，达到动态平衡，双电层也就是金属和盐溶液之产生一定电位差，这种电位差叫做电极电位。

2、能斯特方程（电极电位方程）



$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (25^{\circ}\text{C})$$



$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[M^{n+}]}{[M]} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg [M^{n+}]$$

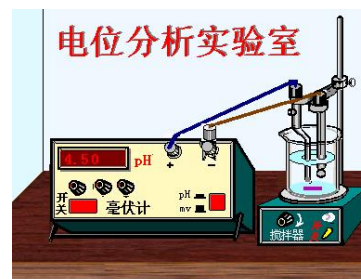
3、标准电极电位

当待测电极氧化态的活度和还原态的活度均为 1 时，以标准氢电极作参比，测得的电动势就是这支持测电极的标准电极电位。用符号 E° 表示。原电池电极间的最大电位差称为原电池的电动势。

二、电位法测定 PH 值

测定溶液 pH 值的方法是利用酸度计测定。

由玻璃电极和甘汞电极插在被测溶液中，组成一个电化学原电池。



测定 pH 的工作电池示意图

1、参比电极：常用的参比电极为甘汞电极和银-氯化银电极。

(1) 银—氯化银电极

由银丝镀上一层氯化银，浸于一定浓度的氯化钾溶液中，即构成银-氯化银电极。



$$E_{\text{Ag-AgCl}} = E^\circ - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (25^\circ\text{C})$$

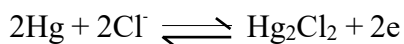
KCl溶液浓度 0.1mol/L 1mol/L 饱和

$E_{\text{Ag-AgCl}}$ (V) +0.2880 +0.2223 +0.2000

(2) 甘汞电极：甘汞电极是由金属汞和 Hg_2Cl_2 及KCl溶液组成的电极。

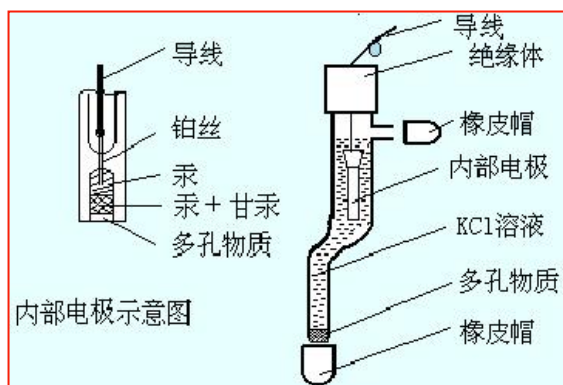
如右图所示：多孔物质是由石棉或玻璃砂芯组成：

电极反应：



$$E_{\text{甘汞}} = E^\circ - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (25^\circ\text{C})$$

E° 是定值，当 Cl^- 活度一定时， $E_{\text{甘汞}}$ 也就一定，与 H^+ 浓度无关。以标准氢电极作参比，则不同浓度KCl溶液的甘汞电极电位如下：

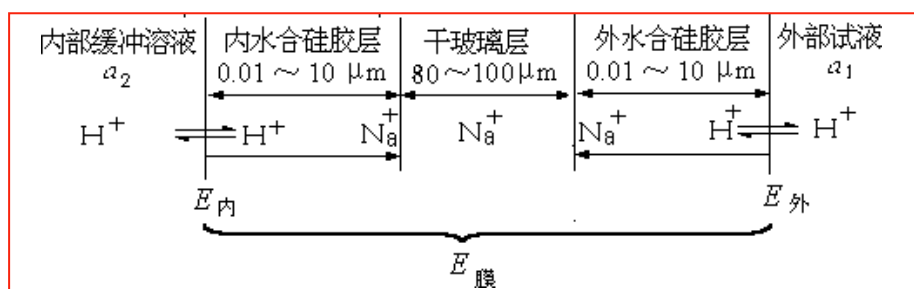
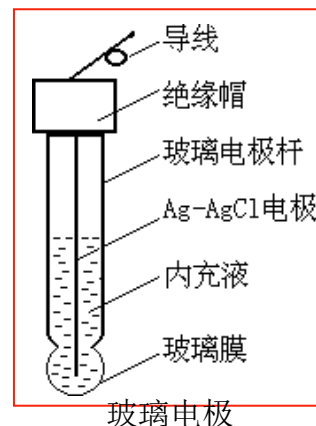


KCl 溶液浓度	0.1mol/L	1mol/L	饱和
甘汞 (V)	+0.3338	+0.2800	+0.2415

2、指示电极：测定pH值的指示电极为玻璃电极。它是最早的一种离子选择电极。

[说明]：它的主要成份是由特殊成份的玻璃制成的薄膜，膜厚约 50cm，在玻璃泡中装有pH值一定缓冲溶液（通常为0.1mol/L HCl 溶液）其中插入一支银-氯化银电极。

玻璃电极中内参比电极的电位实恒定的，与被测溶液的 PH 值无关。



膜电位示意图

$$E_{膜} = E_{外} - E_{内} = 0.059 \lg \frac{H^{+}_{试}}{H^{+}_{内}} \quad (25^{\circ}C)$$

注：能斯特方程：
$$= \phi^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg[H^{+}]$$

玻璃电极的膜电位 $E_{膜}$ 与试液pH成直线关系。

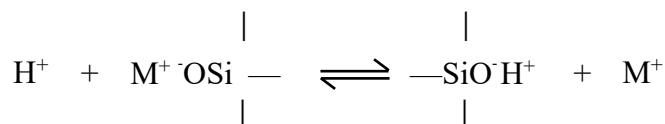
在一定温度下：
$$E_{膜} = K + 0.059 \lg H^{+}_{试}$$

∵内部缓冲溶液的 H^{+} 是一定，为常数。K 为常数：它是由玻璃电极本身决定的。

[上面公式的说明]: 玻璃电极是膜电极的一种。膜电极具有容许某些离子而限制某些离子进出膜的表面的特性。

$\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} \ 22 \\ \text{CaO} \ 6 \\ \text{SiO}_2 \ 72 \end{array} \right\}$ 特殊玻璃

这种玻璃的结构是由固定的带负电荷的硅酸晶格组成。在晶格中存在较小的，但活动力较强的正离子，主要是钠离子，溶液中的氢离子能进入硅酸晶格中里代替钠离子的点位，溶液中的负离子，被带负电硅酸晶格排斥，二价或多价离子也无法进入晶格。当玻璃膜泡在水中：



∵硅酸结构与 H^+ 结合的键的强度远大于 Na^+ 强度，约 10^{14} 倍。反应平衡常数很大，有利于正反应，玻璃膜 Na^+ 的点位全部被 H^+ 所占据。

因此会出现这样的情况：

E 外	E 扩散	E 扩散	E 内
外部溶液	点位		点位
表面点位	H^+	Na^+	H^+
被 H^+ 交换	Na^+		Na^+
			内部溶液
			表面点位
			被 H^+ 交换

一个浸泡好的玻璃电极示意图

玻璃电极的膜电位包括玻璃膜和溶液之间的相界电位和玻璃膜内部的扩散电位。

在理想条件下，仅仅是相界电位受 pH 值的影响。

相界电位：
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{内部溶液的相界电位 } E_{\text{内}} \\ \text{外部溶液的相界电位 } E_{\text{外}} \end{array} \right.$

相界电位产生的原因是由于在溶液中和在硅胶层中 H^+ 浓度不同引起的，扩散的结果破坏了界面附近 H^+ 原来正负电荷分布的均匀性，在两相界面形成双电层，

产生电位差。电位差的存在影响 H^+ 在两相间相互扩散的速度，最后形成扩散平衡，建立了平衡的相界电位。

因此，可以通过测定膜电位，即可求出膜外溶液氢离子的活度，这就是用玻璃电极测定溶液PH值的理论根据。

[Na 玻璃] pH 1~9 范围内，电极响应正常；

pH < 1 pH 读数偏高，误差在 0.1pH 单位以内，“酸差”；

pH > 10 pH 读数偏低，“碱差”或“钠差”， H^+ 浓度过低造成的；

[Li 玻璃] 1~14 pH，钠差大大降低了。

缺点：强度较差，pH 大于 14 也有碱差。

[玻璃电极的优点]：①测定结果准确，在 pH 1~9 范围内使用最佳。

②不受溶液氧化剂或还原剂存在的影响。

③可用于有色的，浑浊的或胶态溶液 PH 测定。

[玻璃电极的缺点]：①容易破碎。

②须不时用已知 pH 值缓冲溶液核对。

三、电位滴定法

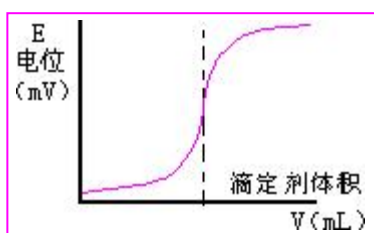
1、电位滴定法基本原理

电位滴定法：用标准溶液滴定待测离子过程中，用指示电极的电位变化代替指示剂的颜色变化指示滴定终点的到达，是把电位测定与滴定分析互相结合起来的一种测试方法。

适用范围：浑浊，有色溶液，及找不到指示剂的滴定分析中。

特点：可以连续滴定和自动滴定。

2、电位滴定终点的确定



①在进行电位滴定时，在被测溶液中插入一个指示电极和一个参比电极，组成一个工作电池，随着滴定剂的加入由于发生化学反应，被测离子浓度不断发生变化，因而指示电极电位相应

地发生变化，在理论终点附近离子浓度发生突跃，引起电极电位发生突跃。因此测量工作电池电动势的变化就可确定滴定终点。

②在电位滴定中，一般只需准确记录等当点前后1~2ml内电极电位的变化，绘制滴定曲线，求等当点。在等当点附近，应该每加0.1ml滴定剂就测量一次电位。

③电位滴定也常采用滴定至终点电位的方法来确定终点。自动滴定法就是根据这一原理设计而成。

3、电位滴定中指示电极的选择

酸碱滴定：玻璃电极；

氧化还原滴定：铂电极作电极；

沉淀滴定：银电极，离子选择性电极；

络合滴定：Hg/Hg-EDTA 电极；

参比电极：饱和甘汞电极。

第三节 永停滴定法

永停滴定法属于电化学分析法中的电流滴定法，又称为双电流滴定法，测量时，将两个相同的铂电极插入待滴定的溶液中，在两个电极间外加一小电压（10~100mV），然后进行滴定，观察、记录滴定过程中电流的变化，根据电流变化的特点来确定化学计量点。

一原理及分类

1、原理

氧化还原电对分为可逆电对和不可逆电对。若向含氧化还原电对的溶液中同时插入双铂电极，溶液和双铂电极即可组成原电池，两支铂电极的电极电位相同，故原电池的电动势为零，电极间无电流通过。此时在两个电极间外加一小电压，若溶液中的氧化还原电对为可逆电对，如 I_2/I^- 、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 、 Ce^{4+}/Ce^{3+} 、 Br_2/Br^- 等，则能产生电解作用，两极间有电流通过；

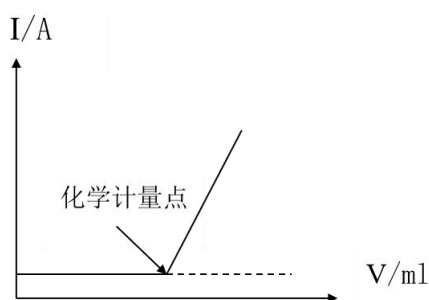
若溶液中的氧化还原电对为不可逆电对，如 $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ 等，则不能产生电解作用，两极间无电流通过。永停滴定法就是利用滴定过程中可逆电对形成或消失，造成两电极回路中电流突变来确定滴定终点的。

利用永停滴定法测定时，两极间电流的大小取决于可逆电对中较低浓度的形态的浓度，当氧化型和还原型的浓度相等时，电流达到最大。

2、分类

(1) 滴定液为可逆电对，被测物为不可逆电对

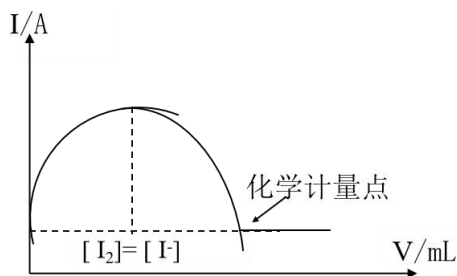
I_2 滴定液滴定 $Na_2S_2O_3$ 即属于这种类型。滴定开始至化学计量点前，溶液中只有 I_2 和 $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ 不可逆电对。电极间无电流通过，电流计指针指在零点。当达到计量点后，溶液中稍过量的碘液与原有的 I^- 形成 I_2/I^- 可逆电对，在电极上发生电解反应，因此，电极间有电流通过，电流计指针会突然发生偏转，指示化学计量点的到达。



I_2 滴定 $Na_2S_2O_3$ 的滴定曲线

(2) 滴定液为不可逆电对，被测物为可逆电对

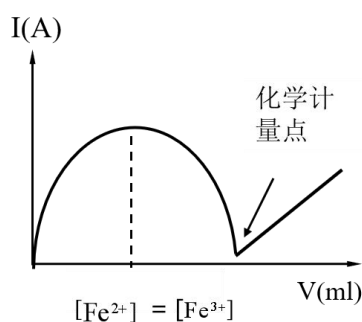
$Na_2S_2O_3$ 滴定液滴定 I_2 液（含有 KI ）即属于这种类型。在滴定开始至化学计量点前溶液中存在 I_2/I^- 可逆电对，两极间有电流通过，其间， $c(I_2) = c(I^-)$ 时，电流强度最大。当反应达到化学计量点时，溶液中只有 I^- 和 $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ ，无电解反应发生，电流计指针回到零点，化学计量点后，溶液中含有不可逆电对 $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ 和 I^- ，无电解反应发生，电流计指针停在零点不动。



$Na_2S_2O_3$ 滴定 I_2 的滴定曲线

(3) 滴定剂与被测物均为可逆电对

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 滴定液滴定 FeSO_4 溶液即属于这种类型。在滴定开始前，溶液中只有 Fe^{2+} ，因无可逆电对存在，两极间无电流通过。滴定开始后， Ce^{4+} 与 Fe^{2+} 反应生成的 Fe^{3+} 不断增多，因此，可逆电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 形成，电流不断变大；当 $c(\text{Fe}^{3+})=c(\text{Fe}^{2+})$ 时，电流达最大值。继续滴加 Ce^{4+} ， Fe^{3+} 不断增加， Fe^{2+} 浓度逐渐下降，电流也逐渐下降；达到化学计量点时，可逆电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 消失，溶液中只有 Fe^{3+} ，此时电流降至最低点。化学计量点后，加入的过量的 Ce^{4+} 会与反应生成的 Ce^{3+} 形成可逆电对 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ，溶液中电流又开始变大。



$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 滴定 FeSO_4 的滴定曲线

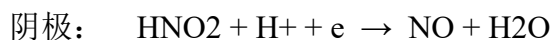
二、应用与实例

永停滴定法使用永停滴定仪完成测量。该法所用仪器简单，操作方便，测量方法准确可靠，故应用广泛，早已被《中国药典》收载为重氮化滴定法和费休氏水份测定法确定终点的法定方法。亚硝酸钠法中，采用永停滴定法确定化学计量点，比用指示剂确定化学计量点更方便、更准确。

实例：磺胺嘧啶含量测定方法

精密称取适量的样品溶液，放入烧杯中，加水和 HCl 后，置电磁搅拌器上搅拌使溶解，再加入 KBr ，插入铂电极。由于化学计量点前溶液中不存在可逆电对，电流计指针停在零点，此时将滴定管的尖端插入待测液液面以下约 $2/3$ 处，用亚硝酸钠滴定液快速滴定，并不断搅拌；至化学计量点附近时，将滴定管的尖端提出液面，然后缓慢滴定。化学计量点后，稍加

过量的亚硝酸钠溶液水解可提供 HNO_2 ，溶液中的 HNO_2 与其微量分解产物形成可逆电对，两个电极上发生电解反应，电极反应如下。



电极之间有电流通过，电流计的指针突然偏转，不再回到零位，以此确定滴定终点到达。

授课日期 18周

教案编号08

课程名称	《分析化学》		专业班级	新能源材料技术专业
教材名称	《分析化学》			
授课题目	第八章 紫外-可见分光光度法			
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. 能够说出分光光度法的特点 2. 知道吸收光谱的绘制方法及意义 3. 能够说出光的吸收定律、吸光系数的意义并学会有关的计算 4. 知道分光光度法中常用的定量分析方法并学会有关的计算 5. 能够说出紫外-可见分光光度计的基本结构			
教学重点	1、物质对光的选择性吸收 2、朗博比尔定律 3、紫外-可见分光光度计的构造 4、仪器测量条件的选择 5、定性定量分析			
教学难点	1、电磁波谱 2、透光率和吸光度 3、各部件的作用 4、定量分析			
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(√)			
素质(思政)内容与要求	紫外-可见分光光度法的学习与实践, 是培养科学素养与推动国家发展的重要途径。它不仅要求学生掌握精确的光谱操作与数据分析能力, 还培育了严谨求实的科学精神与安全意识。通过优化实验条件与减少试剂消耗, 学生能够增强资源节约与环保意识, 助力绿色可持续发展。同时, 紫外-可见分光光度法的应用锻炼了创新思维与问题解决能力, 为高端制造业与“双碳”目标实现提供技术支持。深入学习紫外-可见分光光度法, 不仅是科学研究的基石, 更是推动中国从制造大国迈向制造强国、实现经济高质量发展的重要支撑。			
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。			

比色及吸光光度法

第一节 概述

一、比色分析法

比色分析法：利用比较溶液颜色深浅的方法来确定溶液中有色物质的含量。

有色物质溶液颜色越深，浓度越大；颜色越浅，浓度越小。

二、比色分析法测定步骤

①选择适当显色剂，使被测组分转变成有色物质，称为显色阶段。测定无色溶液时要进行显色阶段。

②选择最佳条件测定溶液的深浅度，称为比色阶段。

三、发展过程：

目视比色法 → 光电比色法 → 分光光度计（吸光光度法）

四、比色与分光光度法的特点

比色和分光光度法主要用于测定微量组分。

1、灵敏度高：测定试样中微量组分（1~0.001%）常用方法，甚至可测定 10^{-4} ~ 10^{-5} %的痕量组分。

2、准确度高：一般比色法相对误差为5~10%，分光光度法为2~5%，其准确度虽比重量法和滴定法低，但对微量组分的测定已完全满足要求。如采用精密分光光度计，误差将减少至1~2%。

3、应用广泛：几乎所有的无机离子和许多有机化合物都可以直接或间接地用比色法和分光光度法进行测定。

4、操作简便、快速，仪器设备也不复杂。

例如：试样中含Cu量为0.001%，即在100mg试样中含Cu 0.001mg，用比色法可以测出。

如用碘量法进行滴定分析测定：设 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度为0.05mol/L，消耗体积为V (mL)，则：

$$\begin{aligned} 0.001/63.55 &= 0.05 \cdot V \\ &= 0.0003 \text{ (mL)} \end{aligned}$$

所需 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液0.0003mL，无法用化学分析法来测定，但比色和吸光光度法完全可以准确的测定其含量。

第二节 光的基本性质：

光具有两象性：波动性和粒子性

1、波动性： $\lambda \nu = c$

λ ：波长 (nm) ν ：频率 (Hz) c ：速度 (3×10^{10} cm/s)

例如：光的反射、折射、衍射、偏振、干涉等现象。

2、粒子性： $E = h \nu$

E ：光量子能量 h ：常数 (普朗克常数= 6.6256×10^{-34} J·s) ν ：频率

不同波长 (或频率) 的光，其能量不同。

$\lambda_{\text{大}} \text{---} E_{\text{小}}$ ； $E_{\text{大}} \text{---} \lambda_{\text{小}}$ 。

第三节 溶液颜色与光吸收的关系

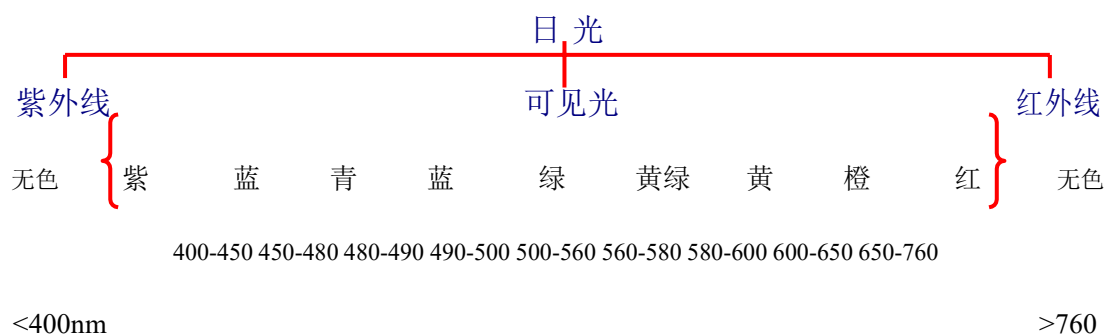
一、光谱的分类

可见光：混和光，由波长 400~760nm 的电磁波按适当强度比例混合而成，因人们视觉可觉查到，故称为可见光。

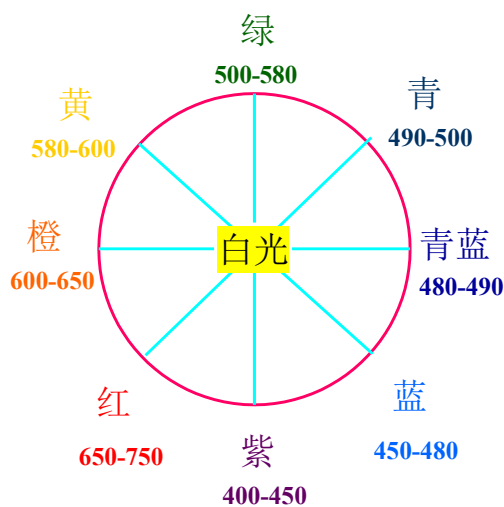
紫外光：电磁波的波长小于 400nm。

红外光：电磁波的波长大于 760nm。

各种单色光的波长

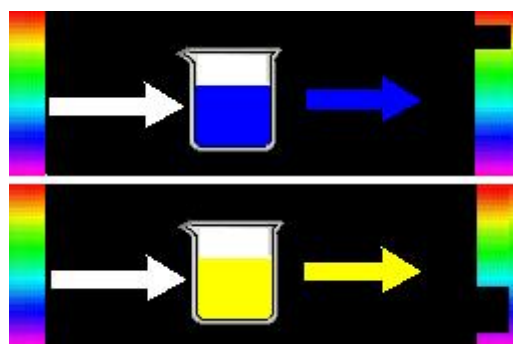


1、互补色：当将某两种颜色的光按适当强度比例混合时，可以形成白光，这两种色光就称为互补色光。



光色互补示意图

溶液所以呈现不同的颜色是由于该溶液对光具有选择性吸收。例如：

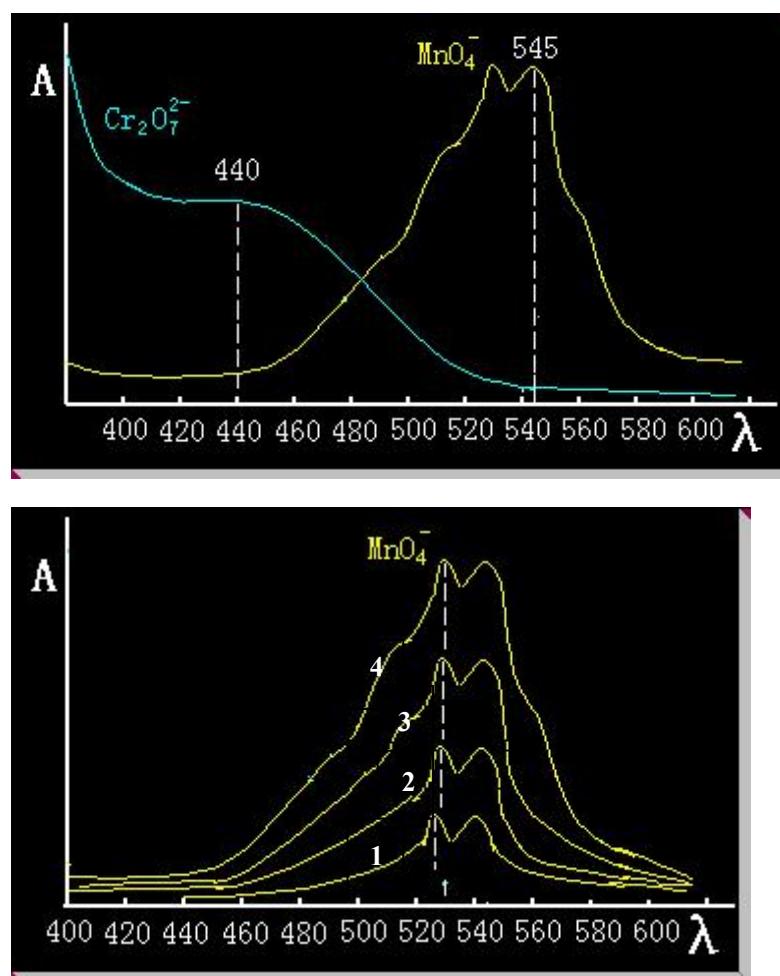


- ① 当入射光（白光）全部透过溶液时——溶液无色透明。
- ② 当入射光（白光）全部被溶液吸收时——溶液黑色。

③ 当入射光（白光）通过 KMnO_4 溶液时，该溶液选择性吸收绿色波长的光，而将其它的光两两互补成白光而通过去，只剩下紫红色，未被互补，所以 KMnO_4 呈现紫色。

例如： K_2CrO_4 吸收蓝色光 \longrightarrow 溶液呈黄色

2、吸收曲线：将不同波长的光依次通过一定浓度的有色溶液，分别测出它们对各种波长光的吸收程度，用吸光度A，或光密度 D 和消光度 E 表示。然后以波长为横坐标，吸光度为纵坐标，画出曲线，所得曲线称为光的吸收曲线（吸收光谱），如下图所示。



KMnO_4 溶液吸收曲线

1— $c(\text{KMnO}_4)=2\times 10^{-5}\text{mol/L}$; 2— $c(\text{KMnO}_4)=4\times 10^{-5}\text{mol/L}$;

3— $c(\text{KMnO}_4)=6\times 10^{-5}\text{mol/L}$; 4— $c(\text{KMnO}_4)=8\times 10^{-5}\text{mol/L}$

由图可见：在可见光区内， KMnO_4 溶液对波长为 525nm 左右的绿色光的吸收程度最大，而对紫色和红色光很少吸收。

KMnO_4 溶液 $\lambda_{\text{最大}} = 525\text{nm}$ ，浓度不同时，其最大吸收波长不变，但浓度越大，吸收程度（光的吸光度）越大，吸收峰会越高。

第四节 光的吸收定律（朗伯—比尔定律）

当一束平行的波长为 λ 的单色光通过一均匀的有色溶液时，光的一部分被比色皿的表面反射回来，一部分被溶液吸收，一部分则透过溶液。如图所示：



$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

I_0 ——入射光的强度；

I_a ——被吸收光的强度；

I_r ——反射光的强度；

I_t ——透过光的强度。

在光度分析中，反射光强度 I_r 因使用同种质料的比色皿，反射光强度不变，因此反射所引起的误差互相抵消。

$$\text{则： } I_0 = I_a + I_t$$

讨论： I_a 大 I_t 小；则光减弱越多。

比色分析法的实质：透过光强度的变化。

如果：浓度 c 大— I_a 大；液层厚度 L 大— I_a 大。

※ 当入射光波长不变时，光吸收程度与溶液的浓度和液层厚度有关。

$$\text{透光度或透光率： } T = \frac{I_t}{I_0}$$

T 大，光的吸收小； T 小，光的吸收大。

$$\text{吸光度： } A = \log(I_0/I_t) = \log(1/T)$$

吸光度也叫光密度 D 或消光度 E 。

光的吸收定律（又称为朗伯—比尔定律）：

$$A = \log (I_0 / I_t) = kcb$$

k 为比例常数，它与入射光的波长和物质性质有关，而与光的强度、溶液浓度及液层厚度无关。

第五节 吸光系数、摩尔吸光系数

$$A = \log (I_0 / I_t) = kcb$$

k: 是比例常数

①当浓度 c 单位为 g/L，液层厚度 L 单位为 cm，比例常数 k 称为吸光系数，单位为 L/g·cm。

②当浓度 c 单位为 mol/L，液层厚度 L 单位为 cm，比例常数 k 称为摩尔吸光系数，用 ϵ 表示，单位为 L/mol·cm。

则：A = ϵ cb

摩尔吸光系数是如何求得的呢？

例如：已知含 Fe³⁺浓度为 500 μ g/L 的溶液，用 KCNS 显色，在波长 480nm 处用 2cm 比色皿测得吸光度 A = 0.19，计算摩尔吸光系数。

解：

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{500 \times 10^{-6}}{55.85} = 8.9 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

$$A = \epsilon cb$$

$$\epsilon = \frac{A}{cb} = \frac{0.19}{8.9 \times 10^{-6} \times 2} = 1.1 \times 10^4 \text{ (L/mol}\cdot\text{cm)}$$

表示物质对某一特定波长光的吸收能力， ϵ 大，则吸收能力强，比色测定灵敏度高。

在进行比色测定时，为提高分析的灵敏度，必需选择 ϵ 大的有色化合物进行测定，选择具有最大 ϵ 值的波长作入射光。

例如：某样品中镍含量约 0.12%，用吸光光度法测定，若样品溶解后转入 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，在波长 470nm 处用 1cm 比色皿测量，希望此时误差最小，应称试样多少克？（Ni 原子量为 58.69）

已知: $b=1\text{cm}$ $= 1.3 \times 10^4$

测量误差最小时的A 值为0.43。

解: $A = bc$

$$c = \frac{A}{b} = \frac{0.43}{1.3 \times 10^4} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

100mL 溶液中镍的质量 = $c \times 100 \times 58.69/1000 = 1.94 \times 10^{-4} \text{ g}$

设: 需要称取试样的质量为x, 则

$$\frac{1.94 \times 10^{-4}}{x} \times 100 = 0.12$$

$$x = 0.16 \text{ g}$$

第六节 光吸收定律的适用范围

朗伯: A
L

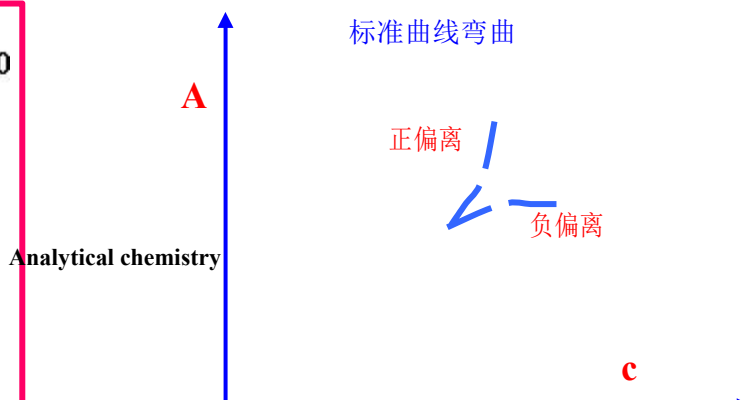
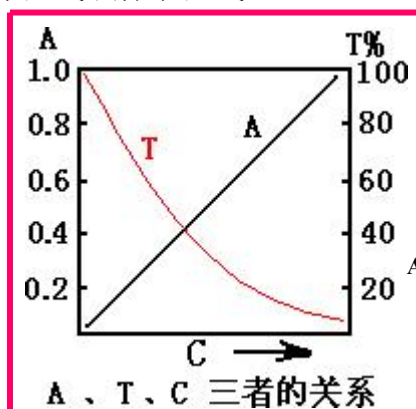
比尔: A
C

在比色分析中: $A = kcb$ 朗伯—比尔定律

当 b、k 一定时, $A = kcb$

A~c 函数在坐标图上应为直线。

例如: 配制一系列不同浓度的标准溶液, 在一定条件下显色, 使用同样厚度的比色皿, 测定吸光度, 然后以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标作图得一条直线, 称为工作曲线或标准曲线。



在同样条件下测出试样溶液的吸光度，就可从工作曲线上查出试样溶液的浓度 c 。

在实际工作中，当吸光物质浓度高时，会出现偏离朗伯—比尔定律的现象，如图所示。

引起偏离朗伯—比尔定律的原因有以下两点：

1、入射光非单色光。

2、溶液中的化学反应，溶液中的吸光物质常因离解、缔合、形成新的化合物或互变异构体等的化学变化而改变了浓度。

第五节 分光光度法

（一）基本结构

紫外-可见分光光度计主要由光源、单色器、吸收池、检测器及信号显示系统五个部件组成。

1.光源是提供入射光的部件。

2.单色器是将光源发射的复合光色散分离出单色光的光学装置。

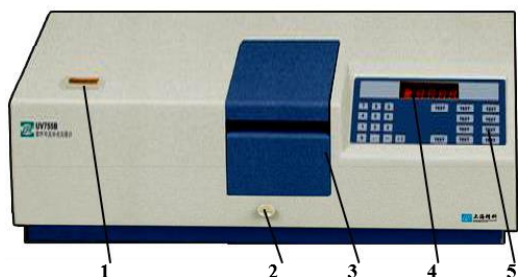
3.吸收池是用于盛放分析液的器皿，也叫比色皿或比色杯。

4.检测器是检测单色光通过溶液被吸收后透过光的强度，并把光信号转变为电信号的装置。

5.信号显示系统是放大信号并以适当的方式显示或记录信息。

紫外-可见分光光度计

紫外-可见分光光度计根据光学系统不同分为单波长分光光度计和双波长分光光度计两大类。单波长又分为单光束分光光度计和双光束分光光度计。国产UV755B型分光光度计的外形如下图。



1. 波长读数窗.....2. 试样架推拉杆

3. 试样室盖.....4. 数字显示屏 确认键 5. 功键

（三）722型可见分光光度计的使用方法

1.接通电源，依次打开仪器开关和试样室盖，将选择开关置于“T”位，波长旋钮调整至测定所需波长值、灵敏度旋钮调至低位，预热30min。

- 2.将空白溶液、标准溶液、待测溶液依次在仪器的样品架上放好。
- 3.使空白溶液处于光路位置，调节“0”旋钮，使读数显示为“0.00”，盖上试样室盖，调节“100%”旋钮，使读数显示为“100.0”。
- 4.反复调节“0”和“100%”旋钮，即打开试样室盖用零点调节钮调“0”，关闭试样室盖调“100%”，直至稳定不变。
5. 盖上箱盖，依次拉出吸收池架推拉杆，将标准溶液、待测溶液置入光路，分别记录透光率读数。
6. 若测定吸光度A，将选择开关置于“A”位，调节“消光零”旋钮，使显示数字为“0.000”，然后将标准溶液、待测溶液移入光路，则显示的数值为吸光度。
7. 若测量浓度c，将选择开关旋至“c”，将标准溶液置于光路，调节“浓度”旋钮，使数字显示为标定值，将被测样品移入光路，即可读出被测样品的浓度值。
8. 测定完毕，关闭仪器开关，切断电源，将各旋钮恢复至原位，将比色皿清洗干净，置于滤纸上晾干后装入比色皿盒，罩好仪器。做好仪器使用记录。

二、定性、定量分析方法

(一)定性分析方法

1.比较吸收光谱的一致性

在相同条件下，分别测定未知物和标准品的吸收光谱，比较二者的一致性。当没有标准物时，可以将未知药物的吸收光谱与《中华人民共和国药典》（2010年版，二部）中收录的该药物的标准图谱进行严格的对照比较。如果这两个吸收光谱特征，如形状、肩峰、吸收峰的数目、峰位和强度(吸光系数)等完全一致，则可以初步认为是同一化合物。但

只有在用其他光谱方法进一步证实后，才能得出较为肯定的结论。因为官能团相同的物质，可能会产生非常相似、甚至相同的光谱曲线，所以，吸收光谱曲线相同不一定是同一种化合物。但如果这两个吸收光谱曲线的光谱特征有差异，则可以肯定不是同一种化合物。

2.比较吸收光谱的特征数据

最大吸收波长（ λ_{\max} ）和吸光系数是用于定性鉴别的主要光谱特征数据。在不同化合物的吸收光谱中，最大吸收波长（ λ_{\max} ）可以相同，但因相对分子质量不同，百分吸光系数值会有差别。有些化合物的吸收峰较多，而各吸收峰对应的吸光度或百分吸光系数的比值是一定的，因此，也可以通过比较吸光度或百分吸光系数的比值的一致性，进行定性鉴别。

(二)定量分析方法

朗伯—比尔定律是分光光度法定量分析的依据。被测溶液的吸光度与其浓度、液层

的厚度之间符合 $A=KcL$ 关系式。在符合光的吸收定律的条件下，选用 λ_{\max} 光作为入射光，对标准溶液和样品溶液在相同条件下测出它们的吸光度，即可计算出被测组分的含量。常用的方法主要有三种：

1. 标准曲线法

(1) 配制标准系列 取若干个相同规格的容量瓶，按照由少到多的顺序依次加入标准溶液，并分别加入等体积的试剂及显色剂，再加溶剂稀释至标线，摇匀备用。

(2) 配制样品溶液 另取一个相同规格的容量瓶，精密吸取一定体积的原样品溶液，按照与标准系列相同的操作程序和实验条件，配制一定浓度的样品溶液。

(3) 测定标准系列和样品溶液的吸光度 选择合适的参比(空白)溶液，在相同的条件下，以该溶液最大吸收波长(λ_{\max})的光作为入射光，分别测定标准系列各溶液和样品溶液所对应的吸光度。

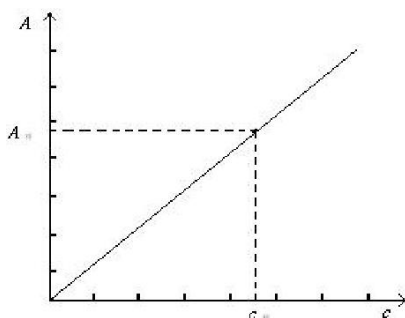
(4) 绘制标准曲线 根据测定结果，以标准溶液浓度(c)为横坐标，所对应的吸光度(A)为纵坐标，绘制吸光度-浓度曲线，称为标准曲线，也称为工作曲线或A-c曲线。

(5) 计算原样品溶液的浓度 根据测定的样品溶液的吸光度，在标准曲线上的纵坐标上找到样品的吸光度($A_{\text{样}}$)，再在标准曲线的横坐标上确定所对应的样品溶液的浓度($c_{\text{样}}$)。用下式计算原样品溶液的浓度($c_{\text{原样}}$)。

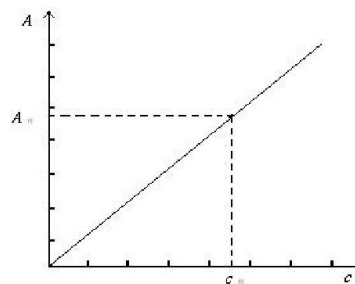
$$c_{\text{原样}} = c_{\text{样}} \times \text{稀释倍数}$$

使用标准曲线法一般要用4~7个标准溶液，其浓度范围应在溶液的吸光度与其浓度呈线性关系的区间内，且溶液的吸光度最好控制在0.2~0.8范围内。

如果标准系列的浓度适当，测定条件合适，那么理想的标准曲线就是一条通过坐标原点的直线(见下图)。在实际工作中，很多因素可能导致A偏离光的吸收定律，常出现标准曲线在高浓度端发生弯曲现象，给测定结果带来误差(见下图)。



标准曲线 (A-c曲线)



标准曲线 (A-c曲线)

2. 标准品对照法

在相同的条件下，配制浓度为 $c_{\text{标}}$ 的标准溶液和浓度为 $c_{\text{样}}$ 的样品溶液，在最大吸收波长 λ_{\max} 处，分别测定二者的吸光度值为 $A_{\text{标}}$ 、 $A_{\text{样}}$ ，依据朗伯-比尔定律， $A_{\text{标}}=Kc_{\text{标}}L_{\text{标}}$ $A_{\text{样}}=Kc_{\text{样}}L_{\text{样}}$ 。

由于用的是同一种物质、同一台仪器、相同厚度的吸收池在同一波长处测定，因此

再根据稀释倍数求出原样品液的浓度： $c_{\text{原样}} = c_{\text{样}} \times \text{稀释倍数}$

为了减少误差，标准品对照法配制的标准溶液浓度常与样品溶液的浓度相近。3.吸光系数法

吸光系数法又称绝对法，是直接利用朗伯-比尔定律的数学表达式 $A = KcL$ 进行计算的定量分析方法。在相关的手册中查出待测物质在最大吸收波长 λ_{max} 处的吸光

$$c = \frac{A}{\epsilon L} \quad \text{或} \quad \rho_B = \frac{A}{E_{1\text{cm}}^{1\%} L}$$

系数（ ϵ 、 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ ），并在相同条件下测量样品溶液的吸光度 A ，则其浓度可根据以下公式计算：

教学总结：

- 1、概述：比色分析法
- 2、基本原理：朗伯——比尔定律

作业： P140-4、6、8。