

# 分析化学

Analytical Chemistry

主讲人： 周杰教授

# 一、分析化学课程要求

## Request for Analytical Chemistry

- 参考书
- 教学方式
- 考试方式
- 教学目的

返回

## 参考书

- 武汉大学：**分析化学**（第四版）（第三版）（教材）
- 北京大学：**定量分析简明教程**（第二版）（主要参考书）
- R. Kellner et al., (FECS)  
**Analytical Chemistry**（中译本：分析化学，北京大学出版社，2001）
- J. A. Dean:（世界图书出版社）  
**Analytical Chemistry Handbook**
- D. Harvey: (McGraw Hill)  
**Modern Analytical Chemistry**

# 教学方式

## 六要素：

- ◆ 课程讲授：核心的知识点；把握学科的思维方式和研究方法；双向交流的过程。
- ◆ 课程作业：多做多练；综合开放的题目；自我提出问题，设计综合性、开放性、设计性的题目。
- ◆ 课程讨论/课程论文：围绕课程知识点广泛阅读，自学研读。
- ◆ 课程教材：开放性体系，吸取现行教材的精华，补充教学。
- ◆ 课程考试：学习过程评价与教学目标评价相结合。

[返回](#)

## 考试方式

平时成绩（30%）：作业，课程论文，小测验

期末考试（70%）：闭卷笔试

## 学习方式

课堂听课；

Online learning；

团队合作；

Problem base learning；

自学；

Teaching oneself

[返回](#)

# 教学目的——

## 知识、能力、素质综合发展

- 知识——掌握分析化学的基本理论
- 能力——运用分析化学理论发现、提出、解决分析化学问题的能力，获取知识、发展与创新知识的能力
- 素质——将获取的知识、能力内化于身心，升华为品质与素养

返回

## 二、绪论

- 分析化学的任务与作用
- 分析化学的分类
- 分析化学的发展

返回

# 1、分析化学的任务和作用

## (1) 分析化学的定义

分析化学是研究并应用确定物质的化学组成、测量各组分的含量、表征物质的化学结构、形态、能态并在时空范畴跟踪其变化的各种分析方法及其相关理论的一门科学。



# 分析化学的定义（FECS对分析化学的定义）

- **Analytical Chemistry** is a scientific discipline that develops and applies methods, instruments and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time.
- **分析化学**是一门发展并运用各种方法、仪器及策略以在时空的维度里获得有关物质组成及性质的信息的一门科学。
- **Analytical Chemistry      Information Science**

## (2) 分析化学内容

- 吸取当代科学技术的最新成就（包括化学、物理、数学、电子学、生物学等），利用物质的一切可以利用的性质，研究新的检测原理，开发新的仪器设备，建立表征测量的新方法和新技术，最大限度地从时间和空间的领域里获取物质的结构信息和质量信息。

### (3) 分析化学的任务

- 确定物质的**化学组成**——定性分析
- 测量各组成的**含量**——定量分析
- 表征物质的**化学结构、形态、能态**——结构分析、形态分析、能态分析
- 表征组成、含量、结构、形态、能态的**动力学特征**——动态分析

例如：茶叶中有哪些微量元素？茶叶中咖啡碱的含量？咖啡碱的化学结构？  
微量元素的形态？化学成分的空间分布？在不同的生长阶段，茶叶中的营养成分的变化？

# (4) 分析化学的作用

例子

- 对全球经济贸易统一质量保障体系建立的作用
- 对工业生产的作用
- 对国防建设的作用
- 对科学发展的作用
- 在新材料、新能源开发中的作用
- 对环境资源开发利用与保护的作用
- 在生命科学研究中的作用
- 在法律执行过程中的作用
- 等等

# “十五”国家重大科技专项 “食品安全关键技术”（18个课题）

课题01：食品安全检测实验室质量控制规范研究；

课题02：农药残留检测技术

课题03：兽药残留检测技术

课题04：重要有机污染物的痕量与超痕量检测技术

课题05：生物毒素和中毒控制常见毒物检测技术

课题06：食品添加剂、饲料添加剂和违禁化学品检测技术

课题07：食品中主要人兽共患疾病及植物疫疾病病原体检测技术

课题08：全国食品污染监控体系研究

课题09：食源性疾病的pulsenet建立与检测技术

课题10：进出口食品安全监测与预警系统研究

[返回](#)

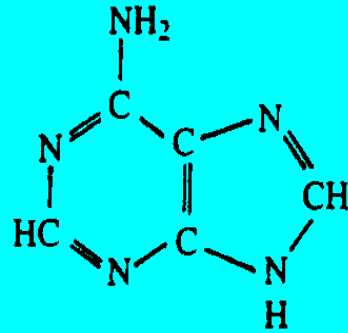
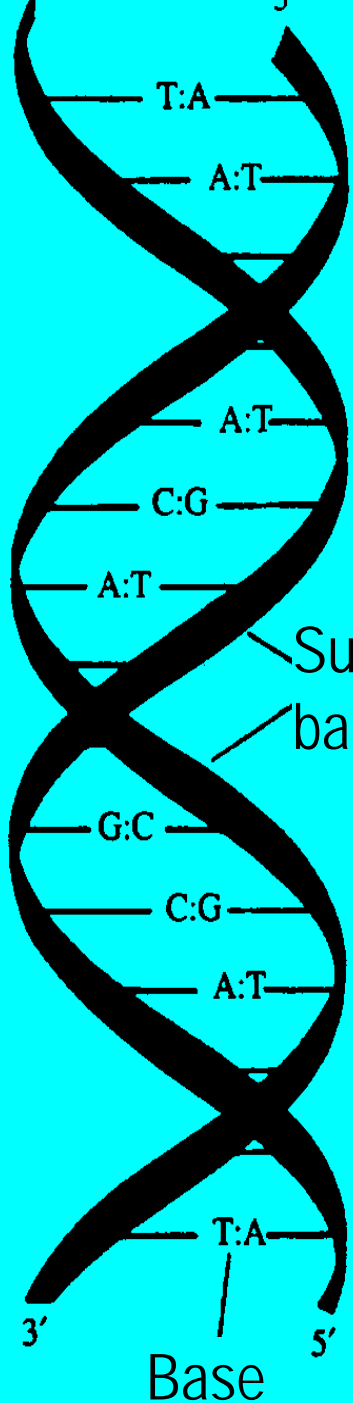
## 2、分析化学的分类

- 根据任务分类：

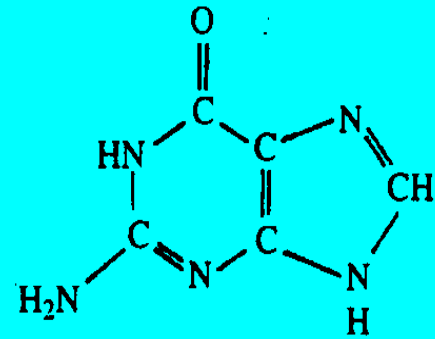
- 定性分析 Qualitative analysis 物质的组成
- 定量分析 Quantitative analysis 物质的含量
- 结构分析 Structure analysis 物质的结构：分子结构，晶体结构，分子聚集体的高级结构  
蛋白质的构象( $\alpha$ -螺旋、 $\beta$ 型结构，球状蛋白的三级结构)  
DNA测序 (DNA Sequencing)
- 形态分析 formation analysis 物质的形态
- 能态分析 energy-state analysis 物质的能态

[返回](#)

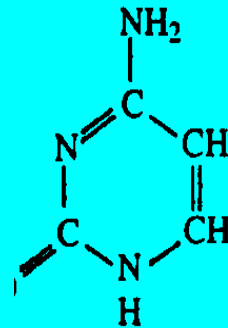
# DNA双螺旋结构与碱基结构示意图



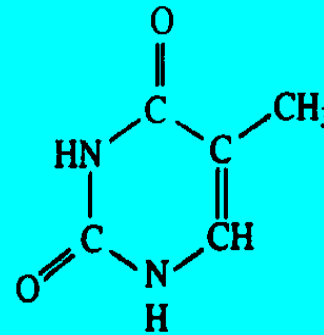
Adenine (A)  
腺嘌呤



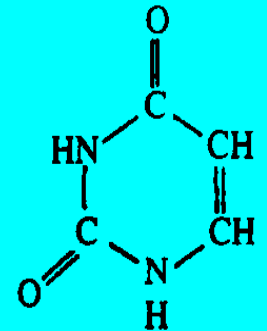
Guanine (G)  
鸟嘌呤



Cytosine (C)  
胞嘧啶



Thymine (T)  
胸腺嘧啶



Uracil (U)  
尿嘧啶

[返回](#)

# 分析化学的分类

- 根据分析对象分类

无机分析 Inorganic analysis

有机分析 Organic analysis

药物分析 Pharmacological analysis

水质分析 Water analysis

食品分析 Food analysis

元素分析 Elemental analysis

工业分析 Industrial analysis

法庭分析 Forensic analysis

等等.....



- **根据作用分类**

**例行分析 Routine analysis**

**仲裁分析 Referee analysis**

- **根据测量原理分类**

**化学分析 Chemical analysis**

**仪器分析 Instrumental analysis**

**返回**

# 3、分析化学的发展

- 人类有科技就有化学，化学从分析化学开始  
波一耳(Boyle) 的元素学说的建立（1661）  
拉瓦锡(Lavoisier)的定量分析（1756）

- 20世纪分析化学的三次大变革

四大平衡理论：从技术发展成科学

物理与电子学的发展：从经典分析化学发展为现代分析化学

计算机应用：使分析化学向一门信息科学转化

# ● 国家自然科学基金分析化学学科 “十五”优先资助领域

1. 高选择性的简便、准确、灵敏的分子识别方法
2. 痕量活性物质及自由基在体、原位、实时分析
3. 单细胞、单分子、单原子检测分析
4. 手性化合物的分离分析
5. 多元、多维的联合分离分析及数据处理技术
6. 环境中痕量化学物质的表面、结构与形态分析
7. 生物体内重要化学信息物质的分析
8. 芯片分析化学及分析仪器微型化

[返回](#)

# 第一章 定量分析概论

## § 1.1 定量分析的过程

1.1.1 分析问题的确定

1.1.2 取样

1.1.3 样品的处理

1.1.4 测量

1.1.5 计算与分析结果的表示

## § 1.2 定量分析的方法

1.2.1 化学分析法

1.2.2 仪器分析法

1.2.3 分析方法的比较与评价

[返回](#)

# § 1.1 定量分析的一般步骤

问题的确定

Statement of Problem

取样

Sampling

样品处理

Sample pretreatment

测定

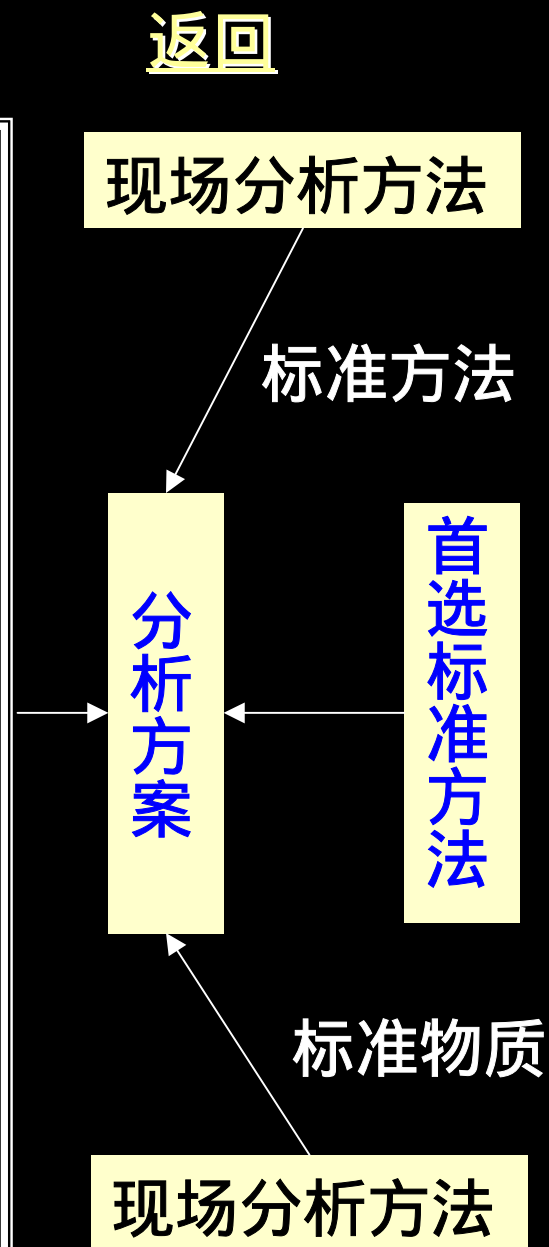
Determination

计算与评价

Calculation and Evaluation

# 1.1.1分析问题的确定

- Nature of sample ? Analyte? Ion? Molecules? Function group? ...
- Qualitative or quantitative?
- How much object (sample) ?
- Matrix of composition?
- Single or multi-component?
- Time available?
- Sample supply repeatedly?
- Destruction or non-destruction?
- Look for a continuous system?
- ...



# 分析全过程示例（土壤油污染分析）

步骤	作用者	内容
提出问题	客户	地表下土壤层原油渗透
确定分析的任务	客户与分析者	原油渗透污染面积多大
确定分析程序	分析者	油的萃取、分离和定量测定
取样	分析者与客户	取100g具有代表性的固体样品
样品制备	分析者	混匀、二次取样、用CCl <sub>4</sub> 萃取
测量	分析者	GC分析法分析萃取液
数据评价	分析者	对GC流出时间及峰高进行定性、定量
结论	分析者	与样品量相关的GC值是否在允许限之下
报告	分析者向客户	提出进一步处理问题的方法

[返回](#)

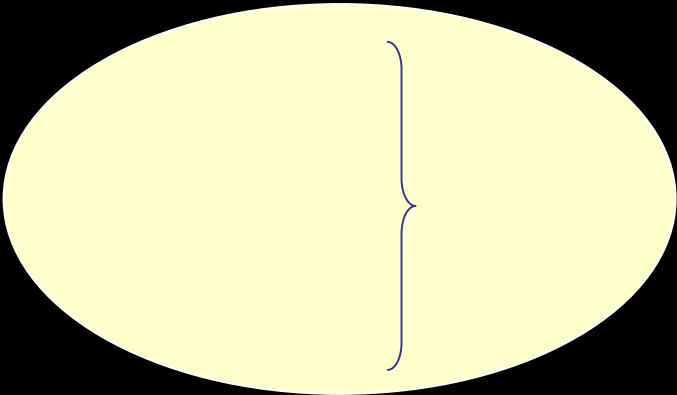
## 1.1.2 取样 Sampling

- 从待分析的对象 ( object or bulk matter) 中取出用于分析用的少量物质

基本要求：**代表性、不变性**

( **随机取样与周期取样** )


**注意：** 样品的来源 



资源取样  
原料取样  
成品取样  
物证取样  
等等

各种  
取样  
标准  
方法

样品的性质 

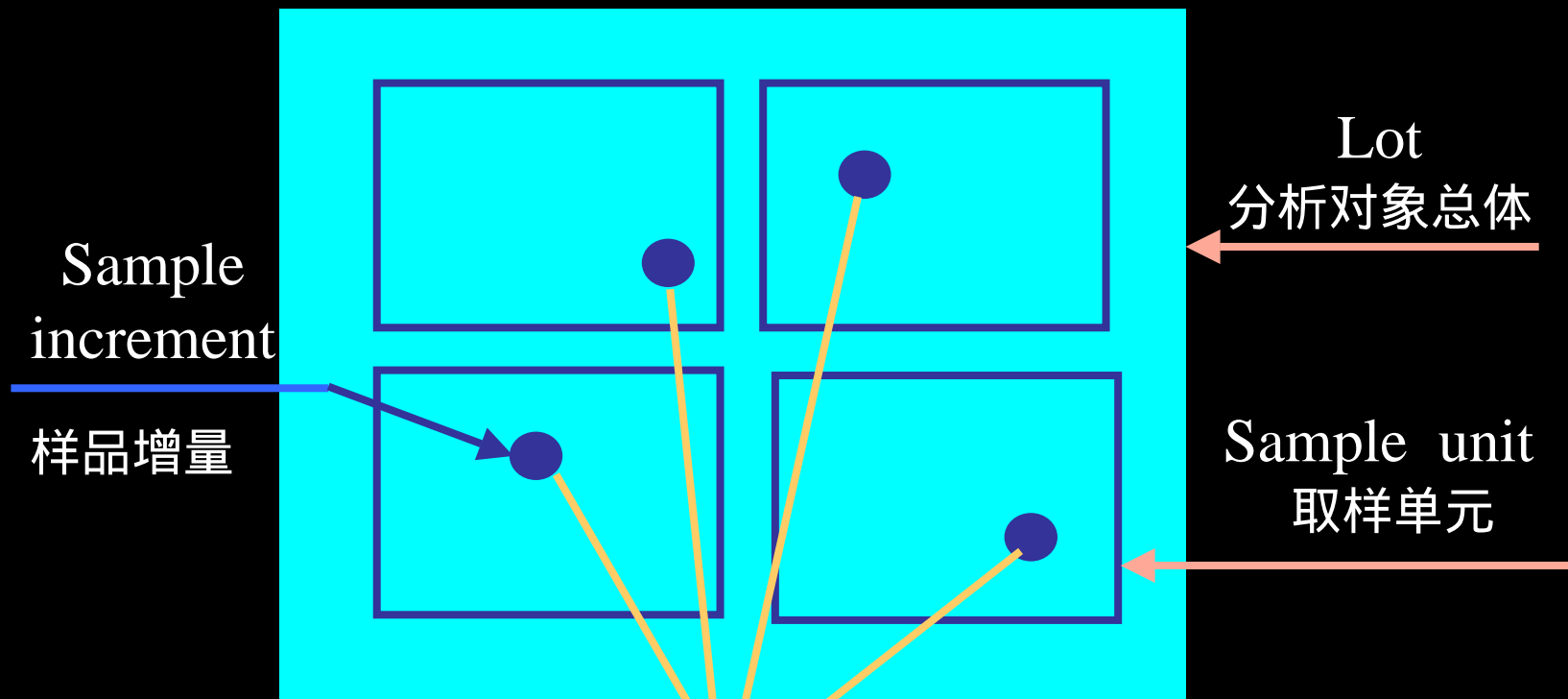


气体、固体、液体  
光敏性、热敏性、挥发性、  
化学活性、生物活性.....

分析方法、对分析结果的要求等



# 随机取样示意图



问题：

应取多少样品？

如何进行二次取样？

如何制备测试用样品？

Gross sample

样品总体

Sub sample

二次样品

Test sample

测试样品

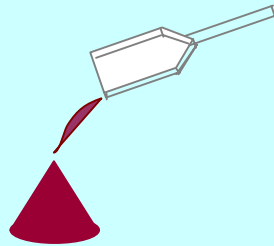
Analysis

分析测试

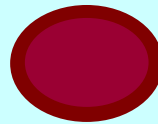
# 固体取样：样品增量逐一混合示意图



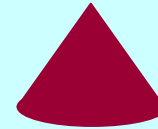
Form cone



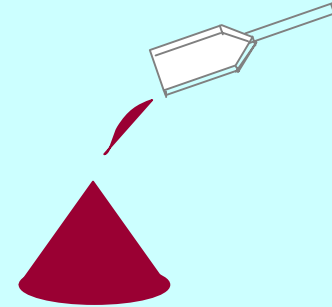
Pour on apex



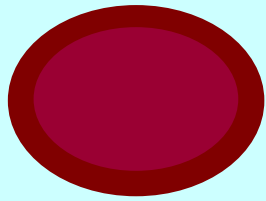
Flatten



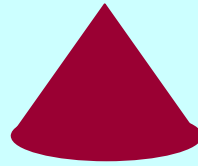
Reform cone



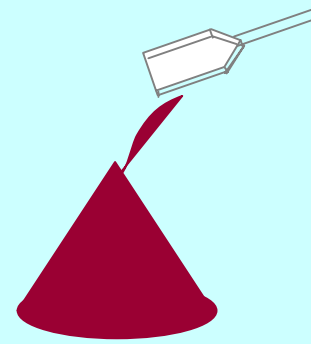
Pour on apex



Flatten



Reform corn

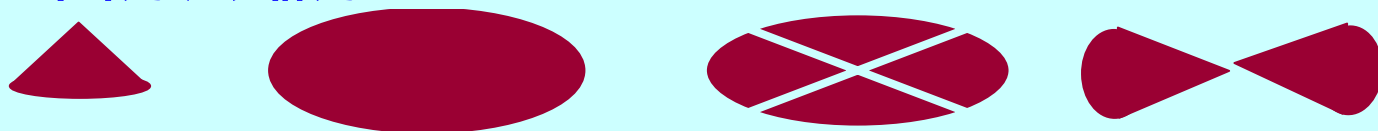


Pour on apex

Repeat as  
often as  
necessary

## 固体样品的破碎、过筛、混匀、缩分

### 四分法缩分



破碎与过筛重复进行直至全部过筛；筛孔的选择以样品处理的难易程度确定，二次取样的量由筛孔径确定。

### 标准筛的筛号及孔径的大小

筛号 (网目)	筛孔直径(mm)	筛号 (网目)	筛孔直径 (mm)
3	6.72	80	0.177
6	3.36	100	0.149
10	2.00	120	0.125
20	0.83	140	0.105
40	0.42	200	0.074
60	0.25		



# 取样最小量经验公式

- 根据样品最大颗粒重量计算取样量的经验公式

$$W_s = \frac{W_{\max} \times 100}{b}$$

$W_s$ : 取样的最小重量(kg) ;  $W_{\max}$ : 最大颗粒的重量 (kg) ;

$b$  为比例系数 , 一般取值0.2。

- 根据样品最大颗粒直径计算取样量的经验公式

$$m_Q = kd^2$$

$m_Q$ : 试样最小质量 ( kg ) ;  $k$ : 缩分常数的经验值 ( 一般取值0.05~ 1 kg.mm<sup>-2</sup> ) ;

$d$ : 试样的最大粒度 ( mm )

## 采样与缩分试样量计算示例

- 例：采集矿石样品，若试样的最大直径为10 mm， $k=0.2 \text{ kg/mm}^2$ ，则应采集多少试样？
- 解： $m_Q = kd^2 = 0.2 \times 10^2 = 20 \text{ (kg)}$
- 例：有一样品  $m_Q = 20 \text{ kg}$ ， $k=0.2 \text{ kg/mm}^2$ ，用6号筛过筛，问应缩分几次？
- 解： $m_Q = kd^2 = 0.2 \times 3.36^2 = 2.26 \text{ (kg)}$   
缩分1次剩余试样为  $20 \times 0.5 = 10 \text{ (kg)}$ ，  
缩分3次剩余试样为  $20 \times 0.5^3 = 2.5 \text{ (kg)} > 2.26$ ，  
故缩分3次。

从分析成本考虑，样品量尽量少，从分析误差考虑，不能少于临界值  $m_Q = kd^2$

## 1.1.3 样品预处理 Sample pre-treatment

- **样品预处理的目地：**

使样品的状态和浓度适应所选择的分析技术

- **样品预处理的原则：**

防止待测组分的损失；

避免引入干扰

- **样品预处理的依据：**

物质性质（生物样品的有机分子或元素等）

干扰情况（是否需要分离等）

测定方法（是否需要富集等）

## 分解试样：溶解、熔融、消解

- 溶解：

水溶（例 $\text{NH}_4\text{SO}_4$ 中含氮量的测定）

酸溶（ $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ 等及混合酸分解金属、合金、矿石等）

碱溶（例 $\text{NaOH}$ 溶解铝合金分析 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 含量）

- 熔融：

酸熔（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KHSO}_4$ 溶解氧化物矿石）

碱熔（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 溶解酸性矿物质）

# 熔融示例



●消化——测定有机物中的无机元素

湿式消化：硝酸和硫酸混合物作为试剂

干式灰化法  $\left\{ \begin{array}{l} \text{高温分解，酸提取} \\ \text{氧瓶燃烧法} \end{array} \right.$



# 消除干扰：

## ● 掩蔽

氧化还原掩蔽法

配合掩蔽

沉淀掩蔽

酸碱掩蔽

## ● 分离

沉淀分离

萃取分离

色谱分离

等

# 富集：enrichment

萃取富集

吸附富集

共沉淀富集

# 返回

## 1.1.4 测定 determination

物质

- 物质的性质
- 准确度的要求
- 组分的含量
- 干扰情况

分析方法

- 准确度
- 灵敏度
- 选择性
- 适用范围

成本

- 时间
- 人力
- 设备
- 消耗品

```
graph TD; A[物质] --> D[分析方法]; B[分析方法] --> D; C[成本] --> D;
```

分析方法

# 例：

- 石灰石中钙的测定

常量成分( $>1\%$ )，采用化学分析法（滴定分析法）

- 石灰石中微量铁的测定

微量成分( $<1\%$ )，可采用分光光度法。

# 1.1.5 计算 Calculation



## 待测组分的化学表示形式

\*  $m_s$  样品质量

➤ 以元素形式的含量表示

例：有机物或矿样中的 Fe、Cu、C、H、O、P、N 等

➤ 以氧化物形式的含量表示

例：矿石分析中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  等

➤ 以待测组分实际存在形式含量的表示

例：含氮量测定： $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3, \text{NO}_3^-, \text{N}_2\text{O}_5, \\ \text{NO}_2^-, \text{N}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$

# 计算 Calculation

- 待测组分含量的表示方法

➤ 固体——质量分数  $w_B = \frac{m_B}{m_S}$

例： $\omega_{\text{Fe}} = 0.5643$  或  $\omega_{\text{Fe}} = 56.43\%$

低含量： $\mu\text{g/g}$ ,  $\text{ng/g}$

➤ 气体——体积百分数

# 计算 Calculation

返回

- 待测组分含量的表示方法

- 液体

物质的量浓度  $\text{mol} / \text{L}$

质量摩尔浓度  $\text{mol} / \text{kg}$

质量分数  $\% (m_B / m_S)$

体积分数  $\% (m_B / V_S)$

摩尔分数  $(n_B / n_S)$

质量浓度  $\text{mg} / \text{L}, \text{ng} / \text{L}, \mu\text{g} / \text{L}$  等

# 1.2定量分析方法

## 1.2.1化学分析法 chemical analysis

- 以物质的化学反应为基础建立起来的分析方法



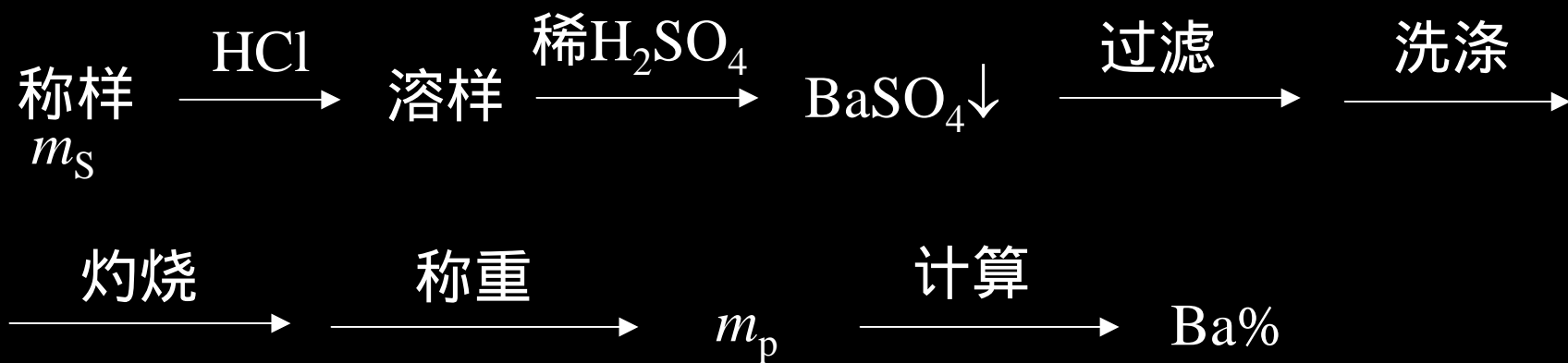
➤ 重量分析法 gravimetry

➤ 容量分析法（滴定分析法）

volumetry, titrimetry

# 化学分析法

## ● 例可溶性钡盐中钡含量的测定(重量法)：



## ● 铁矿中铁含量的测定(滴定分析法)：







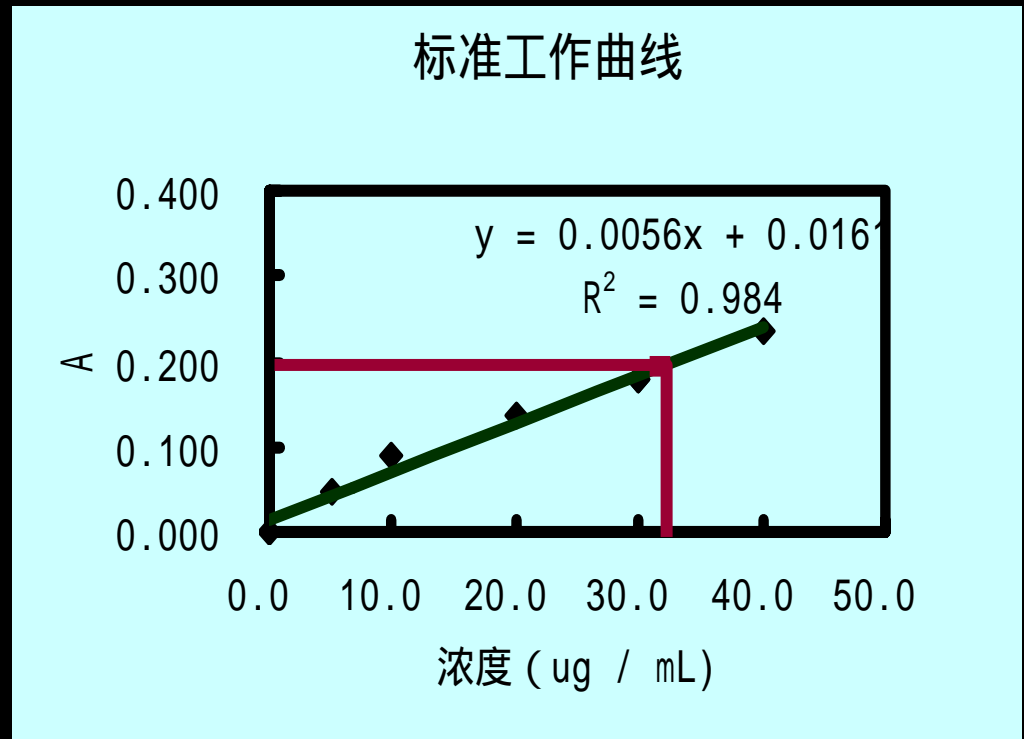
# 仪器分析法

例： $\text{KMnO}_4$ 对光有吸收，可用分光光度法直接测定其浓度（依据物理性质，物理方法，method）。

# 定量的方式比较

- 化学分析法——绝对定量（根据样品的量、反应产物的量或所消耗试剂的量及反应的化学计量关系，通过计算得待测组分的量。）
- 仪器分析法——相对定量（标准工作曲线）

No.	标样浓度 $\mu\text{g} / \text{L}$	吸收值
1	5.00	0.045
2	10.0	0.093
3	20.0	0.140
4	30.0	0.175
5	40.0	0.236
6	试样	0.200



## 1.2.3 化学分析与仪器分析方法比较

项目	化学分析法 (经典分析法)	仪器分析法 (现代分析法)
物质性质	化学性质	物理、物理化学性质
测量参数	体积、重量	吸光度、电位、发射强度等等
误差	0.1% ~ 0.2%	1% ~ 2% 或更高
组分含量	1% ~ 100%	<1% ~ 单分子、单原子
理论基础	化学、物理化学 (溶液四大平衡)	化学、物理、数学、电子学、生物、等等
解决问题	定性、定量	定性、定量、结构、形态、能态、动力学等全面的信息

# 分析方法的评价

- 分析结果的质量

1. 灵敏度 sensitivity
2. 精确度 precision
3. 系统误差 bias
4. 准确度 accuracy
5. 检出限 limit of detection
6. 检测限 limit of determination
7. 选择性 selectivity
8. 动态范围 dynamic range

- 分析成本

1. Costs of investment
2. Duration of analysis with regard to personnel costs
3. Special safety precaution
4. Costs of installation, housing
5. Degree of training of operator because of salary
6. Sample throughput
7. Costs of reagents

# 有关的名词

- 灵敏度  $S = dy / dc$

单位浓度变化引起的响应信号的变化。

- 选择性

表示共存组分对待测组分分析的影响程度。共存组分影响愈小，方法对分析组分的选择性愈高。

- **检出限**

背景噪音的标准偏差的 $k$ 倍， $k$ 值通常取3。

- 检测限

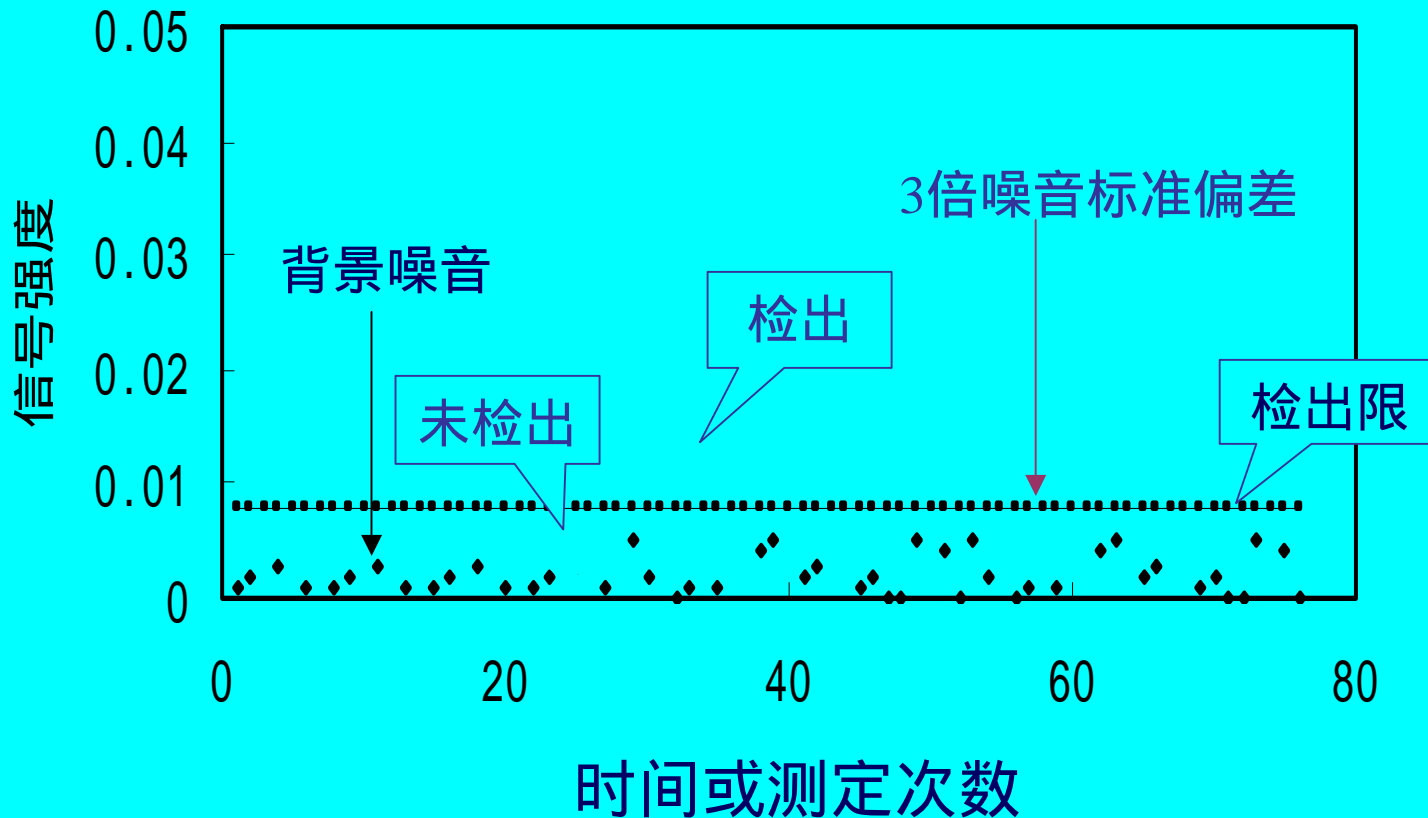
$$\text{LOD} = \frac{kS_0}{S}$$

$S_0$  —— 空白试样的标准偏差 ( $n = 11$ )， $S$  —— 标准工作曲线的灵敏度， $k$  —— 与置信度有关的常数，通常取3。

# 检出限示意图

[返回](#)

## 背景噪音随机分布示意图



# 思考题

- 分析化学的一般程序？
- 如何保证分析方法的可靠性？
- 取样的基本要求是什么？
- 样品处理的基本要求是什么？



# § 1.3 滴定分析法概述

1.3.1 滴定分析的方法

1.3.2 滴定分析对化学反应的要求及滴定的方式与分类

1.3.3 基准物质与标准溶液

1.3.4 滴定分析中常用的几个物理量及单位

1.3.5 滴定分析的计算

知识点：基准物质所具备的基本性质；标定酸、碱、EDTA、氧化剂、还原剂、 $\text{AgNO}_3$  的常用基准物质；标准溶液的配制：标定法，直接法

物质的量  $n_{\text{A}}$  或  $n(\text{A})$  mol, mmol,

摩尔质量  $M_{\text{A}}$  或  $M(\text{A})$   $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

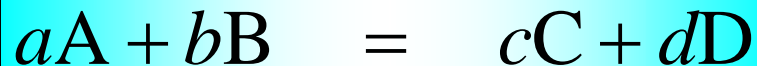
物质的量浓度  $c_{\text{A}}$  或  $c(\text{A})$   $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , mol/L

滴定度

# 1.3.1 滴定分析的方法 Titrimetry

介绍几个术语

化学计量关系



若A、B为基本单元，滴定的反应比为  $a : b$ ，那么，滴定反应的化学计量关系为：

$$n_A : n_B = a : b, \quad n_A = \frac{a}{b} n_B, \quad \text{或} \quad n_B = \frac{b}{a} n_A$$

$n_A$ ：物质A的物质的量

$n_B$ ：物质B的物质的量

化学计量点

$$n_A = \frac{a}{b} n_B$$

$\frac{a}{b}$  为化学计量数比

**Stoichiometric point**

滴定终点

指示剂变色点

**End point**

终点误差

终点与化学计量点不一致引起的误差

# 1.3.2 滴定分析对化学反应的要求及滴定的方式与分类

## 1、要求

- ❖ 确定的化学计量关系
- ❖ 反应能定量完成 ( $> 99.9\%$ )
- ❖ 反应迅速
- ❖ 有合适的指示终点的方法

## 2、方式

- ❖ 直接滴定
- ❖ 返滴定
- ❖ 间接滴定
- ❖ 置换滴定

## 3、分类

- 反应类型
  - ❖ 酸碱滴定
  - ❖ 络合滴定
  - ❖ 氧化还原滴定
  - ❖ 沉淀滴定
- 终点确定方法
  - ❖ 目测滴定法
  - ❖ 电位滴定法
  - ❖ 光度滴定法

## 2、方式

(1) 直接滴定法

例

NaOH 滴定 HCl  
Zn 标定 EDTA

(2) 返滴定法

例：络合滴定法测定 Al

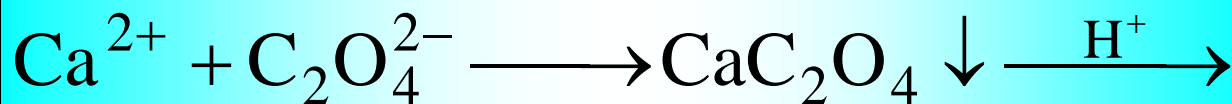


$$n_{\text{Al}} = n_{\text{EDTA}} - n_{\text{Zn}}$$



(3) 间接滴定法

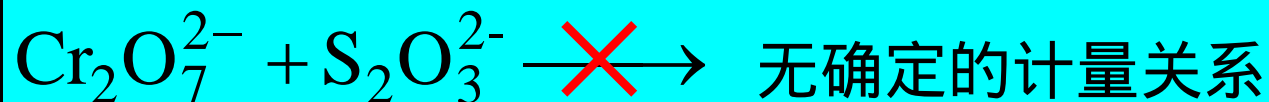
例：KMnO<sub>4</sub> 法测定 Ca



$$n_{\text{Ca}} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4}$$

## (4) 置换滴定法

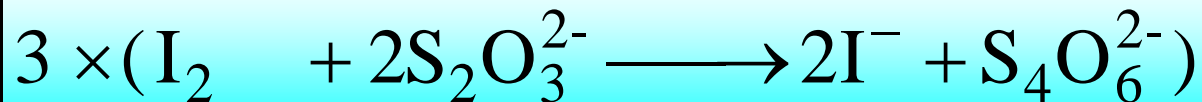
例：  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



+



↓



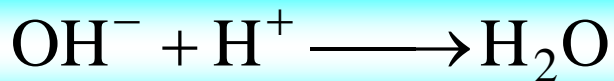
$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{1}{6} n_{\text{I}^-} = \frac{1}{6} \times 2n_{\text{I}_2} = \frac{1}{3} \times \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{1}{6} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 6n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

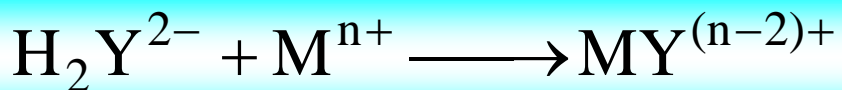
### 3、分类

目测终点

酸碱滴定



络合滴定



氧化还原滴定



沉淀滴定



电位滴定

光度滴定

### 1.3.3 基准物质与标准溶液

#### 基准物质

组成与化学式相同



纯度高 (>99.9%)



稳定

摩尔质量相对较大

#### 常用基准物质

酸碱滴定

标定碱： $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

络合滴定

标定酸： $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

氧化还原滴定

标定EDTA： $\text{Zn}$ ， $\text{Cu}$ ， $\text{CaCO}_3$

标定氧化剂： $\text{As}_2\text{O}_3$ ， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

标定还原剂： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ， $\text{KIO}_3$

沉淀滴定

标定 $\text{AgNO}_3$ ： $\text{NaCl}$

# 标准溶液

直接配制法

称取基准物质

溶解

定容

标定法

称取物质

配制成适宜浓度

标定

准确浓度

## 3.4 滴定分析中常用的几个物理量及单位

物质的量  $n_A$  或  $n(A)$  mol, mmol,

摩尔质量  $M_A$  或  $M(A)$  g · mol<sup>-1</sup>

物质的量浓度  $c_A$  或  $c(A)$  mol · L<sup>-1</sup>, mol/L

$$c_A (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{n_A (\text{mol})}{V (\text{L})} = \frac{n_A (\text{mmol})}{V (\text{mL})}$$

$$n_A (\text{mol}) = \frac{m_A (\text{g})}{M_A (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$n_A (\text{mmol}) = \frac{m_A (\text{g})}{M_A (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} \times 1000$$

$$n_A (\text{mol}) = c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) V (\text{L})$$

$$n_A (\text{mmol}) = c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) V (\text{mL})$$



滴定度

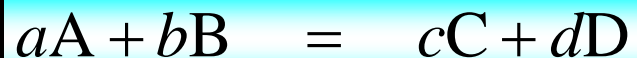
Titer

$T_{A/B}$ ,  $T(A/B)$  A : 被滴定的物质, B : 滴定剂

A : titrand

B : titrant

$T_{A/B}$  与  $c_B$  的关系



$$T_{A/B} = \frac{\frac{a}{b} c_B M_A}{1000}$$

g / mL, % / mL

例 :  $T(\text{Fe} / \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \underline{1.00 \% / \text{mL}}$  指每mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  相当于Fe的百分含量为1.00 %。

例 :  $T(\text{Fe} / \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \underline{1.00 \text{ g} / \text{mL}}$  指每mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  相当于1.00 g 的Fe。

## 1.3.5 滴定分析的计算

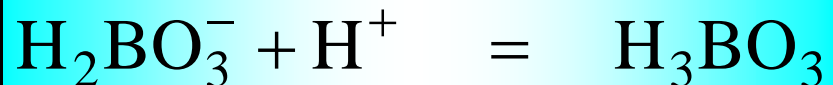
- 1、标准溶液的配制与标定
- 2、分析结果的计算

标准溶液浓度的计算

百分含量的计算

### 化学计量关系的确定

例1：用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 标定 $\text{HCl}$



$$n_{\text{HCl}} = 2n_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$$

## 标准溶液浓度的计算

液—液标定：

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

$V$  (mL)

用基准物标定：

$$c_A = \frac{\frac{a}{b} n_B}{V_A} = \frac{\frac{a}{b} \frac{m_B}{M_B} \times 1000}{V_A}$$

直接配制：

$$c_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{\frac{m_A}{M_A} \times 1000}{V_A}$$

## 百分含量的计算

$$\begin{aligned}(w =)A\% &= \frac{m_A(\text{g})}{m_s(\text{g})} \times 100\% \\ &= \frac{n_A(\text{mmol})M_A(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{m_g(\text{g}) \times 1000} \times 100\% \\ &= \frac{a/b n_B(\text{mmol})M_A(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{m_g(\text{g}) \times 1000} \times 100\% \\ &= \frac{a/b c_B(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})V(\text{mL})M_A(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{m_g(\text{g}) \times 1000} \times 100\%\end{aligned}$$

**例**  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液  $0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求:

(1) 对  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的滴定度, (2) 铁矿样  $0.4500 \text{ g}$ ,  $V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 31.62 \text{ mL}$ , 求  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \%$ 。



$$n_{\text{Fe}} = 6n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$



$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$



$$n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 2n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$T_{\text{A/B}} = \frac{(a/b)c_B M_A}{1000}$$

$$w_A = \frac{T_{\text{A/K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{m_s} \times 100\%$$

# 题解

$M(\text{Fe}) = 55.847$ ,  $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.69$ ,  $M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 231.54$

$$\begin{aligned} T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} &= \frac{3c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{1000} = \frac{3 \times 0.01667 \times 159.69}{1000} \\ &= 0.007986(\text{g/mL}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{m_s} \times 100\% \\ &= \frac{0.007986 \times 31.62}{0.4500} \times 100\% = 56.12\% \end{aligned}$$

例：称取  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  基准物质标定  $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  问怎么做才使称量误差在  $\pm 0.1\%$  之内。

解：
$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 6n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} &= \frac{1}{6} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \\ &= \frac{1}{6} (CV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \\ &= \frac{1}{6} (0.020 \times \underline{25}) \times 294.2 \\ &= 0.025(\text{g}) \end{aligned}$$

取  $V=25 \text{ mL}$

$$\text{Er} = \frac{0.0002}{0.025} \times 100\% = 0.8\%$$

为使称量误差  $< 0.1\%$ ，须称取10倍量的基准物质，即  $0.25 \text{ g}$ ，溶解后定容于  $250 \text{ mL}$  的容量瓶中备用。