

第1章

定量分析化学概论

Introduction to

Quantitative Analysis



1.1 定量分析过程及结果表示

1.1.1 定量分析过程

1、取样：

固体、液体、气体样品各有不同的取样方法。

重要的是应使分析试样具有代表性。

1、取样

为使取样具有代表性，所取样品的最低量应取决于下列因素：

- (1) 样品的颗粒大小，
- (2) 样品的均匀程度，
- (3) 分析的准确度。

2、试样的分解和试液的制备

一般试样的分解 { 溶解法：试样+溶剂
 { 熔融法：试样+熔剂

溶解法：溶剂 { 水
 { 酸：HCl, HNO₃, H₂SO₄
 { 碱：NaOH

2、试样的分解和试液的制备

熔融
法：

熔剂

酸性熔剂：



碱性熔剂：



有机试样
的分解

干式灰化

将试样置于马弗炉中加高温
(400—700℃) 灰化分解
后，残留的无机残渣用酸提
取制备成分析试样。

湿式消化法：

使用硝酸和硫酸的混合液作
为溶剂与试样一起加热煮
解。

3、分离及测定

分离：是消除干扰的一种方法。

常用的分离方法：

沉淀分离法、

挥发和蒸馏分离法、

液－液萃取分离法、

离子交换分离法、

色谱分离法、

毛细管电泳分离法等。

3、分离及测定

测定：

对于高含量组分的测定，一般采用滴定分析法和重量分析法；

对于低含量组分的测定，一般采用灵敏度较高的仪器分析法。

4、分析结果的计算及评价

1.1.2 定量分析结果的表示

1、待测组分的化学表示形式

在试样中实际存在形式：

如试样中氮的实际存在形式, 可用

NH_3 、 NO_3^- 、 N_2O_5 等表示

元素形式：

在金属材料 and 有机分析中, 用Fe,

Cu, Mo 和 C、H、O、S 等表示。

氧化物形式:

如矿石分析中常以 K_2O , CaO , MgO ,
 SiO_2 等表示。

离子:

如电解质溶液中, 常以 K^+ ,
 Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- 等表示。



2、待测组分含量的表示方法

①固体试样:

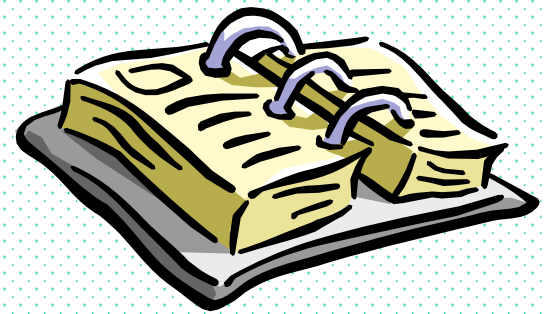
质量分数

$$W_B = \frac{m_B}{m_S}$$

m_B : 待测物质B的质量; m_S : 试样的质量

②气体试样:

体积分数 = $\frac{V_B}{V_S}$ 量纲为1



③液体试样:

物质的量浓度

$$c_B = \frac{n_B}{V_S} \quad \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

质量分数

$$W_B = \frac{m_B}{m_S} \quad \text{量纲为1}$$

质量浓度

$$\rho = \frac{m_B}{V_S}$$

单位: $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;
 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; $\text{pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 等。

1.2 分析化学中的误差概念

1.2.1 真值 (X_T) true value

某一物理量本身具有的客观存在的真实数值，一般真值是未知的，但下列真值可认为是已知的。

1、理论真值：

例如 **NaCl**，**H₂O** 以及由此而列出的反应式。

2、计量学约定真值：如容量瓶和移液管的体积，砝码的质量等。

3、相对真值：

认定精度高一个数量级的测定值作为低一级的测量值的真值，是相对比较而言的。标准试样及管理试样中某组分的含量，就是相对真值。

例如某标准钢样含硫量为 0.051%

1.2.2 平均值 (\bar{X}) average

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

在无系统误差时，一组测量数据的算术平均值为最佳值。

1.2.3 中位数 (X_M) median

将一组测量值从小到大排列

如 $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < x_5$

则 $x_M = x_3$

如 $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < x_5 < x_6$

则 $x_M = \frac{x_3 + x_4}{2}$

1.2.4 误差和准确度 error and accuracy

1、误差（E）的定义：

$$E = X - X_T$$

上式中 X 为测定值

2、准确度：

表示测定值与真实值接近的程度，
误差越小，准确度越高。

3、准确度的表示：

①绝对误差 E_a (absolute error):

$$E_a = X - X_T$$

如 $E_a > 0$ ，则 X 偏高； $E_a < 0$ ，则 X 偏低。

②相对误差 E_r (relative error):

$$E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\%$$

4、误差的传递

分析结果是经过一系列测量步骤之后获得的，其中每步骤的测量误差都会反映到分析结果中去，从而影响分析结果的准确度，这种问题称为误差的传递。

- 可用一种简便的方法计算传递到分析结果的最大可能误差：

即考虑在最不利的情况下，将各步骤带来的误差互相累加在一起。

这种误差称为极值误差和极值相对误差。

①极值误差:

如果分析结果R是A、B、C

三个测量值相加减的结果

$$R = A + B - C$$

则极值误差

$$\varepsilon_R = |\varepsilon_A| + |\varepsilon_B| + |\varepsilon_C|$$

式中 ε 表示绝对误差

②极值相对误差：如 分析结果

$$R = \frac{AB}{C}$$

则极值相对误差

$$\frac{\varepsilon_R}{R} = \left| \frac{\varepsilon_A}{A} \right| + \left| \frac{\varepsilon_B}{B} \right| + \left| \frac{\varepsilon_C}{C} \right|$$

1.2.5 偏差和精密度

(deviation and precision)

1、偏差 d 的定义: $d = x - \bar{x}$

2、精密度:

表示各次分析结果相互接近的程度, 如数据较分散, 则精密度较差。

3、精密度的表示：

①平均偏差

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}$$

②相对平均偏差

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

3、精密度的表示：

③标准偏差

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

④相对标准偏差（又称变异系数）

$$\frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

4、平均偏差和标准偏差的作用：

(1) 平均偏差 \bar{d} 和标准偏差 S 都可说明一组数据的分散程度，即精密度的好坏。

(2) 如 \bar{d} 和 S 愈大，则该组数据精密度愈差。

(3)用标准偏差 S 衡量数据的分散程度

比平均偏差 \bar{d} 更为恰当。例如

A: +0.3, -0.2, -0.4, +0.2, +0.1,
+0.4, 0.0, -0.3, +0.2, -0.3

B: 0.0, +0.1, -0.7, +0.2, -0.1,
-0.2, +0.5, -0.2, +0.3, +0.1

$$\bar{d}_A = 0.24, \bar{d}_B = 0.24;$$

$$S_A = 0.28, S_B = 0.33$$

5、准确度和精密度的关系

分析测定中，**准确度高的数据，精密度一定高**。如一组数据的精密度高，但准确度不一定高。**只有在系统误差较小时，精密度较高，准确度才较高。**

如一组数据的精密度很差，自然准确度差。因此，高精密度是获得高准确度的前提。

例如某铁矿石中 Fe_2O_3 含量的测定，已知：
 Fe_2O_3 真实含量为**50.36%**，有三组测量结果

(1) 50.30%, 50.30%, 50.28%, 50.27%;

平均值 50.29%

(2) 50.40%, 50.30%, 50.25%, 50.23%;

平均值 50.30%

(3) 50.36%, 50.35%, 50.35%, 50.33%;

平均值 50.35%

1.2.6 系统误差和随机误差

1、系统误差：由某种固定原因产生。

(1)特点：

具单向性、重复性，理论上可测。

(2)分类： a. 方法误差

b. 仪器和试剂误差

c. 操作误差

d. 主观误差

2、检验和消除系统误差

(1) 检验系统误差:

首先进行对照试验:

与标准试样的标准结果进行对照;
与其它成熟的分析方法进行对照;
不同分析人员之间进行对照实验;
不同实验室之间进行对照试验。

然后用统计方法: 作显著性检验。

(2) 消除系统误差的方法

进行空白试验：

样品：试样 + 水 + 试剂 → 测定值

空白： 水 + 试剂 → 空白值

分析结果 = 测定值 - 空白值

可消除由蒸馏水、试剂和器皿带进杂质所造成的系统误差。

校准仪器：

应定时校准砝码的质量、移液管和滴定管的体积等。

可以消除由仪器不准确引起的系统误差。

校正分析结果：

如用电重量法测定纯度为99.9%以上的铜，因电解不很完全而引起负的系统误差。为此，可用分光光度法测定溶液中未被电解的残余铜，将其测定结果加到电重量分析法的结果中去，即得到铜的较准确的结果。可消除由分析方法本身所产生的系统误差。

3、随机误差：

由一些随机的偶然的不可避免的原因所造成的误差。

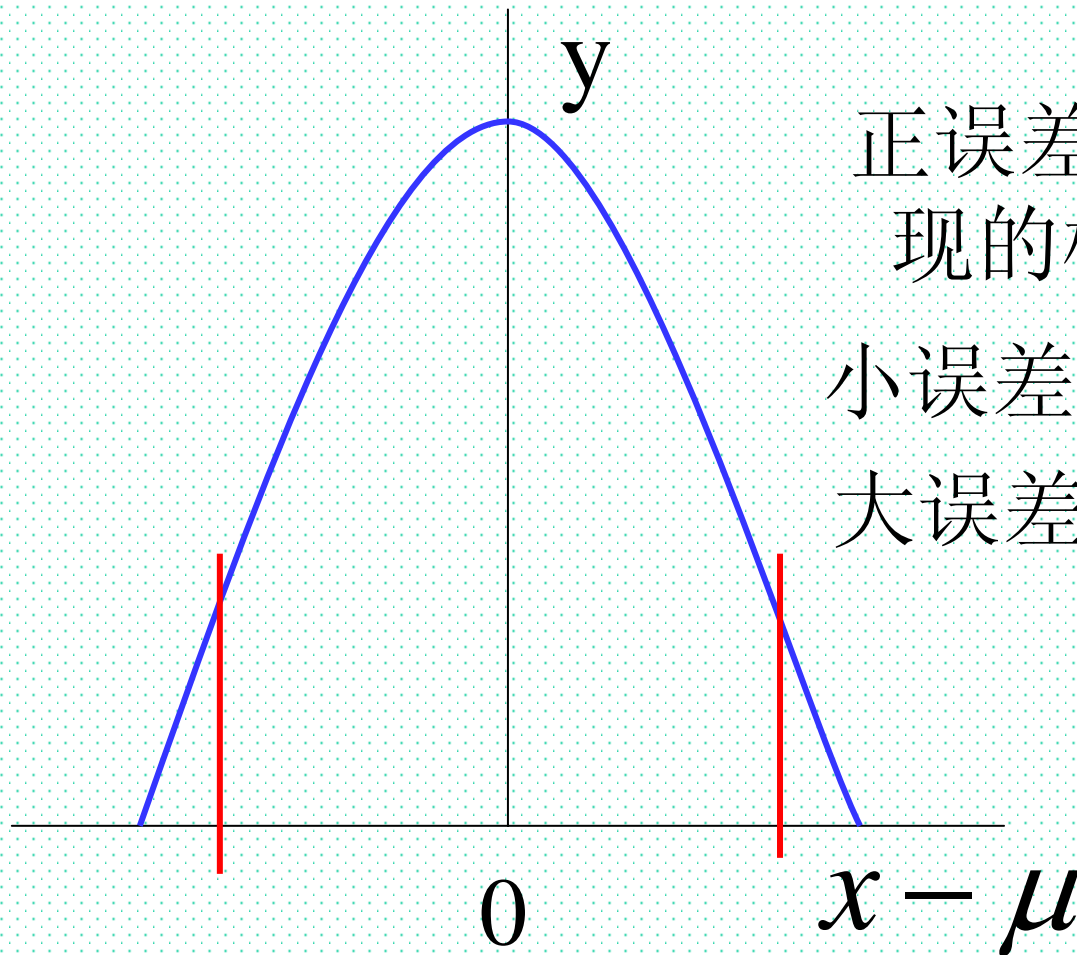
特点：①波动性，可变性，无法避免；

例如：已知某矿石中 Fe_2O_3 真实含量为 50.36%，测量值具波动性如下所示：

50.40%，50.30%，50.25%，50.37%；

②符合统计规律：正态分布规律。

- 随机误差 $(x - \mu)$ 的正态分布曲线



正误差和负误差出现的概率相等；
小误差出现的概率大，
大误差出现的概率小。

4、减小随机误差

在消除系统误差的前提下，平行测定次数愈多，平均值愈接近真实值。

因此，增加测定次数，可以提高平均值精密度而减小随机误差。

在一般化学分析中，
对于同一试样，通常要求
平行测定2 ~ 4次即可。



1.3 有效数字及运算

1.3.1 有效数字 (significant figures)

1、概念: 就是在实验中实际测到的数字。

如根据滴定管上的刻度可以读出:

12.34 mL, 该数字是从实验中得到的, 因此这四位数字都是有效数字。

又如用万分之一天平称样品质量得 0.1053克, 此四位数字就是有效数字。

2、特点：

只有最后一位数字是可疑的，而其它各位数都是确定的。

如上述滴定剂体积读数12.34 mL，前三位数字是确定的，而最后一位数字是估计出来的，故‘4’这位数字是可疑的。

- **常量化学分析**中，对于可疑数字，通常理解它可能有 ± 1 单位的误差。

- 例如对滴定管中滴定剂体积读一次产生的误差可表示为

$$12.34 \pm 0.01\text{mL}; \text{ 即 } E_a = \pm 0.01\text{mL}$$

- 用万分之一天平称量一次的质量读数误差可表示为

$$0.1053 \pm 0.0001 \text{ g} . \text{ 即 } E_a = \pm 0.0001 \text{ g} .$$

3、确定有效数字的位数

①有零的数字

1.0008 5位

0.1000 4位

0.0382 3位,

100 位数较含糊

②整数:

4318 4位; 54 2位

③对数值： 其有效数字的位数仅取决于小数部分(尾数)数字的位数。

pH 5.1 1位

pH 8.72 2位 $\rightarrow [H^+] = 1.9 \times 10^{-9} \text{mol.L}^{-1}$

pK_a 3.04 2位

④分数、倍数：

视为无限多位有效数字。

如 $4/5$, $1/2$, 1000



1.3.2 数字修约规则

舍去多余数字的过程，称为数字修约。

数字修约遵循的规则：**四舍六入五成双。**

例：将下列测量值修约为三位有效数字

3.144

3.14

7.3986

7.40

75.35

75.4

74.45

74.4

特例：如**测量值**中被修约的数字等于**5**时，如果其后还有数字，则不按“五成双”的规则，而一律进位。如

$$3.251 \rightarrow \rightarrow 3.3 \quad 2.4508 \rightarrow \rightarrow 2.5$$

修约口诀：

四要舍，六要入，五后有数要进位，
五后无数（包括零）看前方，
前为奇数就进位，前为偶数全舍光。

注意：一次修约到所需位数，不能分次修约，否则产生较大误差。

如将 2.5491 修约为两位。

一次修约为：2.5491 $\rightarrow \rightarrow$ 2.5

分两次修约为：

2.5491 $\rightarrow \rightarrow$ 2.55 $\rightarrow \rightarrow$ 2.6

1.3.3 计算规则：先修约，后计算

1、加减法：

以小数点后位数最少的数字为根据进行修约，即将其它加减数修约为相同的小数点后位数，然后相加减。

因小数点后位数最少的数字绝对误差最大。加减结果的绝对误差将取决于该数，故根据它来修约。

计算示例:

$$\begin{aligned} & 23.64 + 4.402 + 0.3164 \\ & = 23.64 + 4.40 + 0.32 = 28.36 \end{aligned}$$

各数绝对误差为

$$23.64 \pm 0.01$$

$$4.402 \pm 0.001$$

$$0.3164 \pm 0.0001$$

$$0.01 > 0.001 > 0.0001$$

2、乘除法：

修约：以有效数字位数最少的数为标准来修约其它乘或除数以及计算结果。

因有效数字位数最少的数相对误差最大，它决定了计算结果的相对误差。



计算示例:(有效数字位数最少的数是0.100)

$$\frac{\frac{2}{5} \times 0.100 \times 23.48 \times 246.47 \times 10^{-3}}{1.000}$$

$$= \frac{\frac{2}{5} \times 0.100 \times 23.5 \times 246 \times 10^{-3}}{1.00}$$

$$= 231.24 \times 10^{-3} = 0.231$$

分析化学 计算时**注意**:

- ①计算过程中可多保留一位有效数字，
但最后结果一定要弃去多余数字。
- ②常数、分数和倍数在修约时不考虑
其有效数字位数。

③乘除法运算中对首位数 ≥ 9 的数字，多计一位有效数字。

如9.83，9.00等，可当四位有效数字处理，因它们的相对误差与10.00，10.08 等相近。

④摩尔质量(M)一般用四位数字代入计算。

1.3.4 正确记录和报出分析结果

分析化学实验中记录数据的基本原则：

记录测定结果时，

只应保留一位可疑数字。

几个重要物理量的测量误差一般为

质量 $\pm 0.000x$ g； 容积 $\pm 0.0x$ mL

电势 $\pm 0.000x$ V； pH $\pm 0.0x$ 单位

吸光度 $\pm 0.00x$ 单位

分析化学计算中报出分析结果的基本原则

高含量组分($>10\%$) 保留四位有效数字

中含量组分($1\sim 10\%$) 保留三位有效数字

低含量组分($<1\%$) 保留二位有效数字

误差 保留二位有效数字

平衡离子浓度 保留二或三位有效数字

标准溶液浓度 保留四位有效数字

1.4 滴定分析法概述

(Introduction to Titrimetry)

1.4.1 滴定法常用术语

- 1、滴定剂：已知准确浓度的试剂溶液
(一般为标准溶液)
- 2、滴定：把滴定剂从滴定管滴加到被测物质溶液中的过程。

3、化学计量点：

滴入的标准溶液与被测物质定量反应完全时，称反应到达了化学计量点，简称计量点并用 **sp** 表示，即 **stoichiometric point** 的缩写。

正确理解化学计量点 (SP)

如 $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

滴定前 0.000 2.000mmol

滴入 1.000 (2.000-1.000) mmol

反应未完全

滴入 2.000 (2.000-2.000) mmol

HCl和NaOH 定量反应完全，称到达SP。

4、滴定终点 (**end point**):

一般依照指示剂的变色来确定化学计量点，滴定中指示剂改变颜色的那一点，称为滴定终点并用 **ep** 表示，

例如，用NaOH滴HCl时，以酚酞作指示剂。当滴入一定NaOH，我们看到溶液由无色变为红色时，表示滴定终点到达，即停止滴定。

5、终点误差 E_t (titration error) :

滴定终点与化学计量点不一定恰好相符, 由此造成的分析误差称为终点误差。

如用 NaOH 滴定 HCl(酚酞作指示剂) :



化学计量点时, $\text{pH}_{\text{sp}} = 7.0$

滴定终点(酚酞变色)时, $\text{pH}_{\text{ep}} = 9.1$

因为 $\text{pH}_{\text{sp}} \neq \text{pH}_{\text{ep}}$, 故产生终点误差。

1.4.2 滴定分析法对化学反应的要求 及滴定方式

1、要求：以下式为例



反应必须按一定的化学反应方程式进行。

反应必须定量进行完全。

反应必须具有较快的反应速度。

必须有适当简便的方法确定滴定终点。

2、滴定方式：

①直接滴定法

标准溶液直接滴 → 待测物

②返滴定法

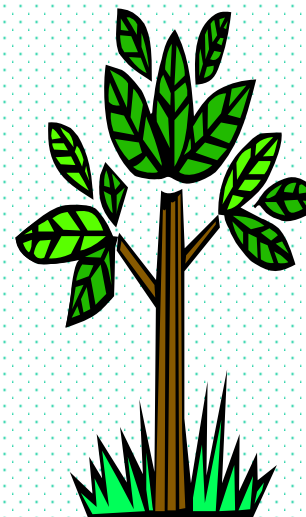
待测物 + 标准溶液（过量） →

{ Al^{3+} + EDTA(过量)}

→ 标准溶液（剩） {EDTA(剩)}



另一标准溶液滴定 { Zn^{2+} 标准溶液}



2、滴定方式

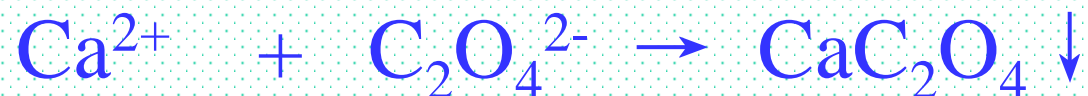
③置换滴定法



↑



④间接滴定法



待测物 B + 试剂 A → 生成AB化合物



利用化学反应转化为 C



KMnO₄标准溶液
滴定H₂C₂O₄



标准溶液
滴定C，
间接测得B

1.4.3 基准物质和标准溶液

1、基准物质：用于配制和标定标准溶液的一种试剂，它应符合下列要求。

试剂的组成应与化学式完全相符；

试剂的纯度应达到99.9%以上；

试剂应性质稳定；

试剂最好有较大的摩尔质量；

试剂参加滴定反应时能定量进行。

- 常用的基准物质有**纯金属**
和**纯化合物**。

如Ag , Cu , Zn , Cd , Si , Ge , Al ,
Co , Ni , Fe 和 NaCl , $K_2Cr_2O_7$,
 Na_2CO_3 , As_2O_3 , $CaCO_3$, 邻苯
二甲酸氢钾, 硼砂等。

它们的质量分数一般
在99.9%以上。

2、标准溶液的配制方法

①直接法：用基准物质直接配制

如欲配制 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 标准溶液100mL。首先计算 AgNO_3 称样量，

$$0.1000 \times 100 \times 10^{-3} \times 169.87 = 1.6987 \text{ g}$$

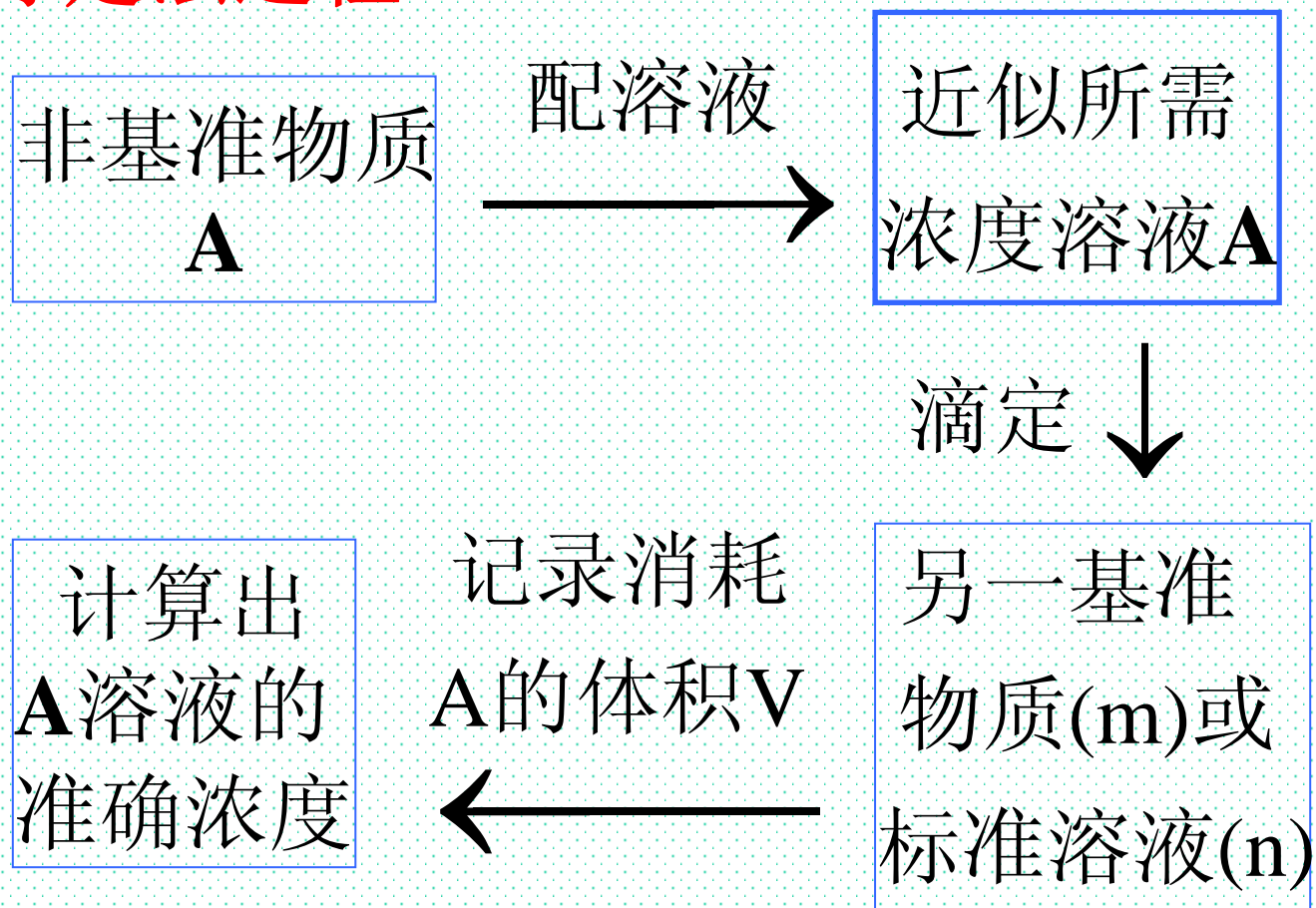
然后准确称取干燥过的基准物质 AgNO_3

1.6987g溶于100ml水中，即可直接配成浓度 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 标准溶液。

②标定法:

当有些物质不是基准物质，直接用它配制的溶液就不是标准溶液，而是近似于所需浓度的溶液。这时可用另一种物质的已知量的溶液与其相互滴定，从而计算出该溶液的准确浓度而得到所需的标准溶液。这个过程称为标定。

- 标定法过程



标定法示例：如欲配制浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH 标准溶液100 mL。

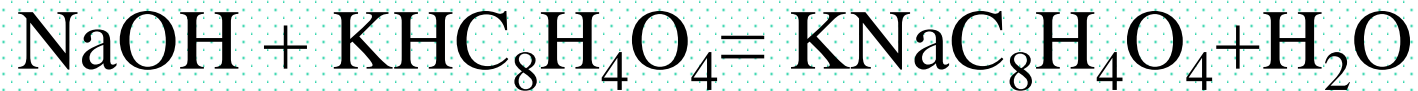
计算称样量： $0.2 \times 100 \times 10^{-3} \times 40 = 0.8 \text{ g}$

首先称取稍多于理论量的NaOH, 除去表面 Na_2CO_3 后, 配制溶液100毫升(近似于所需浓度)。然后可用基准物质邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)或二水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)进行标定。

例如用邻苯二甲酸氢钾进行标定：

称取 $m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 1.0211 \text{ g}$

滴定反应（酚酞作指示剂）



如滴定消耗的 $V(\text{NaOH}) = 25.08\text{mL}$

根据记录数据可计算得配制的NaOH溶液的准确浓度。

计算 NaOH 溶液的准确浓度：

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}{M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot V(\text{NaOH})}$$
$$= \frac{1.0211}{204.22 \times 25.08 \times 10^{-3}} = 0.1994 \text{ mol.L}^{-1}$$

用于进行标定的物质通常为：

基准物质、某种标准溶液或标准试样。

如欲配制 0.1 mol/L 的碘标准溶液：

可用基准物质 As_2O_3 标定；

可用已标定好的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液标定；

如配制碘标准溶液是为了测定钢中硫含量，也可用含硫量一定（如0.051%）的标准钢样标定 I_2 溶液。

1.4.4 标准溶液浓度的表示方法

1、物质的量浓度

简称浓度（concentration）

①定义式：物质B的物质的量浓度 c_B

$$c_B = n_B / V$$

n_B ：单位为 mol 或 mmol

V ：分析化学中常用单位为 L(升)或 mL

c_B ：分析化学中常用单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

由 $c_B = n_B / V$ ，如已知 V 和 c_B

则 $n_B = c_B \cdot V$

又 $n_B = m_B / M_B$

m_B : 物质B的质量 (g);

M_B : 物质B的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

故
$$c_B = \frac{m_B}{M_B \cdot V}$$

- 分析化学中 c_B 还可表示为 $c(B)$,
其中 **B** 称为基本单元。

如 $c_{\text{NaOH}} = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

也可记为

$$c(\text{NaOH}) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- 同一份溶液，当基本单元不同时，物质的量就不同，浓度数值亦不同。

如有某 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液，当基本单元不同时，其数值不同。

$$c(K_2Cr_2O_7) = 0.01500 mol \cdot L^{-1}$$

$$c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = 0.09000 mol \cdot L^{-1}$$

②浓度(或物质的量)与基本单元的关系

$$c\left(\frac{b}{a}B\right) = \frac{a}{b}c(B)$$

同理 $n\left(\frac{b}{a}B\right) = \frac{a}{b}n(B)$

如 $c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 2 c(\text{H}_2\text{SO}_4)$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} n(\text{Fe})$$

$$2 n(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{Al})$$

2、滴定度 **T** (**Titer**)

含义：是指每毫升滴定剂相当于被测物质的质量(g或mg)或质量分数。

表示： T_{M_1/M_2}

M_1 ：被测物的化学式

M_2 ：滴定剂的化学式

如 $T_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{KMnO}_4} = 0.006700 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

$T_{S\%/I_2} = 0.0043\% / \text{mL}$

1.4.5 分析化学中的计算

1、计算方法：

- ①列出测定中发生的有关的化学反应式。
- ②找出滴定剂与被测物之间的化学计量关系。
- ③根据题意要求列出计算式后，代入数字进行计算。

2、滴定剂T与被滴物B的化学计量关系

a. 根据滴定反应的化学计量系数求出



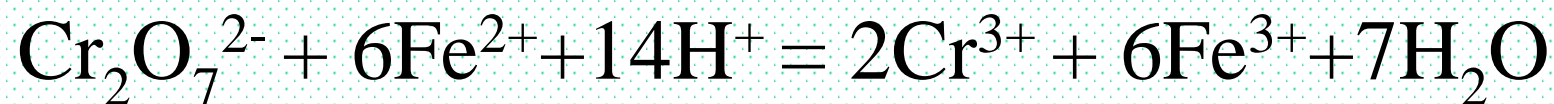
化学计量系数 t b

设物质的量为 n_T n_B

$$\text{即 } t : b = n_T : n_B$$

$$\therefore n_B = \frac{b}{t} n_T \quad \text{or} \quad n_T = \frac{t}{b} n_B$$

b. 根据等物质的量反应规则求出：例如



确定基本单元： $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \sim 1\text{Fe}^{2+}$

以转移一个电子的物质形式为基本单元。

根据等物质的量反应规则，反应达平衡时

$$\therefore n\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = n(\text{Fe}^{2+})$$

$$\text{或 } 6n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\text{Fe}^{2+})$$

3、计算示例：

①标定标准溶液浓度的计算

请参见 P23 例1~例4

②物质的量浓度与滴定度的换算

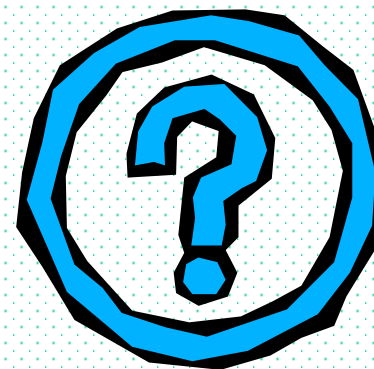
请参见 P25 例 7

③待测组分含量的计算

请参见 P24 例 5~例 6

④误差传递:极值误差和极值相对误差计算

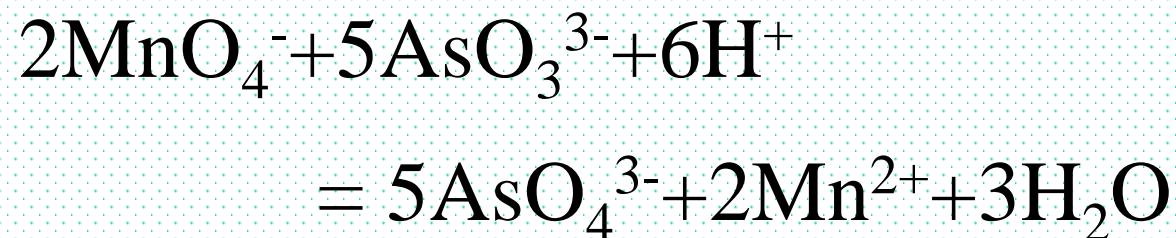
请参见 P261 例15， 例16



(1) 标定标准溶液浓度的计算

例：用纯 As_2O_3 标定 KMnO_4 溶液的浓度。若 $0.2112 \text{ g As}_2\text{O}_3$ 在酸性溶液中恰好与 36.42 mL KMnO_4 反应。求该 KMnO_4 溶液的浓度。

解：滴定反应为



根据反应得：

$$n(\text{KMnO}_4) = 2/5 n(\text{Na}_3\text{AsO}_3)$$

因为 $2n(\text{As}_2\text{O}_3) = n(\text{Na}_3\text{AsO}_3)$

所以 $n(\text{KMnO}_4) = 4/5 n(\text{As}_2\text{O}_3)$

$$\therefore n(\text{KMnO}_4) = \frac{4}{5} n(\text{As}_2\text{O}_3)$$

$$\therefore c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = \frac{4m(\text{As}_2\text{O}_3)}{5M(\text{As}_2\text{O}_3)}$$

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{4m(\text{As}_2\text{O}_3)}{5V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{As}_2\text{O}_3)}$$

$$= \frac{4 \times 0.2112}{5 \times 36.42 \times 10^{-3} \times 197.8} = 0.02345 \text{ mol.L}^{-1}$$

(2) 误差计算示例：P27 No.5

解：设试样中 Fe_2O_3 允许的最高质量分数为 x ，试样质量为 m_s ， Fe_2O_3 的质量为 $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ，Fe的质量为 $m(\text{Fe})$ ，则

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = x \cdot m_s$$

$$E_a = \frac{1\% \cdot m(\text{Fe})}{m_s}$$

$$\text{又 } m(\text{Fe}) = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

所以

$$E_a = \frac{1\% \cdot \frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} \cdot x \cdot m_S}{m_S}$$

$$\therefore E_r = \frac{E_a}{W(MgO)} = 0.1\%$$

$$\therefore 0.1\% = \frac{1\% \cdot \frac{2 \times 55.85}{159.7} \cdot x}{30\%}$$

得 $x = 4.3\%$

例：万分之一天平可称准至（灵敏度） $\pm 0.1 \text{ mg}$ ，如果要求称量误差不大于0.1%，至少应称取多少试样？

解：设称得试样的质量为 m ，一般需用天平称两次才能得到，即

$$m = m_2 - m_1$$

根据误差的传递，结果 m 的极值误差

$$\varepsilon_m = \left| \varepsilon_{m_2} \right| + \left| \varepsilon_{m_1} \right|$$

根据题意，称量一次的绝对误差

$$E_a = \pm 0.1 \text{ mg}$$

$$\therefore \varepsilon_m = |\pm 0.1| + |\pm 0.1| = 0.2 \text{ mg}$$

故称量 m 的 $E_a = \varepsilon_m$

$$\text{已知称量误差 } E_r = 0.1\% = \frac{E_a}{m}$$

$$\therefore m = \frac{E_a}{0.1\%} = \frac{0.2\text{mg}}{0.1\%} = 200\text{mg} = 0.2\text{g}$$

(3) 极值误差和极值相对误差的计算

例：返滴定法测定试样中某组分含量时，

按下式计算：

$$W_x = \frac{\frac{2}{5} \cdot c \cdot (V_1 - V_2) \cdot M_x}{m} \times 100\%$$

已知

$$V_1 = (26.00 \pm 0.01) \text{ mL}, \quad V_2 = (6.00 \pm 0.02) \text{ mL}$$

$m = (0.2500 \pm 0.0002) \text{ g}$ ；设浓度 c 和摩尔

质量 M_x 的误差可忽略不计，求 W_x 的极值相对误差。

解：根据已知 $E_a(m) = \pm 0.0002 \text{ g}$ ；

$$E_a(V_1) = \pm 0.01 \text{ mL},$$

$$E_a(V_2) = \pm 0.02 \text{ mL}$$

故极值误差

$$\varepsilon_m = 0.0002 \text{ g}$$

$$\varepsilon_V = |\pm 0.01| + |\pm 0.02| = 0.03 \text{ mL}$$

体积 $V = (26.00 - 6.00) \pm 0.03$
 $= (20.00 \pm 0.03)\text{mL}$

极值相对误差 $\frac{\varepsilon_{W_x}}{W_x} = \left| \frac{\varepsilon_V}{V} \right| + \left| \frac{\varepsilon_m}{m} \right|$

$$= \left| \frac{0.03}{20.00 \pm 0.03} \right| + \left| \frac{0.0002}{0.2500 \pm 0.0002} \right|$$
$$= 0.23\%$$

(4) 待测组分含量的计算：例 P29 No.21

解：返滴定法过程中反应式



由①式得： $n(\text{NH}_3) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$

$$= \left[n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)(\text{总}) - n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)(\text{剩}) \right]$$

由②式得： $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)(\text{剩}) = n(\text{NaOH})$

即

$$n(NH_3) = \left[n\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)(\text{总}) - n(NaOH) \right]$$

$$\therefore W(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{m_s} = \frac{n(NH_3)(\text{总}) \cdot M(NH_3)}{m_s}$$

$$= \frac{250}{25.00} \cdot n(NH_3) \cdot M(NH_3)$$

$$= \frac{250}{25.00} \cdot n(NH_3) \cdot M(NH_3)$$

$$= \frac{250}{25.00} \times (40.00 \times 0.1020 - 17.00 \times 0.09600) \times 17.03$$

$$= \frac{250}{25.00} \times (4.0800 - 1.6320) \times 17.03$$

$$= \frac{250}{25.00} \times 2.4480 \times 17.03$$

$$= \frac{250}{25.00} \times 41.68224$$

$$= 25.80\%$$

第1章要点

- 1、了解定量化学分析的过程。
- 2、正确理解误差和偏差的区别，掌握各种误差及误差传递中极值误差的计算。
- 3、了解系统误差和随机误差的产生、区别及消除、减小方法。正确记录和使用有效数字。

- 4、理解滴定分析中‘化学计量点’和‘滴定终点’的区别，了解各种滴定方式。掌握标准溶液的配制方法。
- 5、理解物质的量与基本单元的关系，掌握滴定分析中待测组分含量的计算方法。