

第 1 章 定量分析化学概论

教学目的：了解定量分析的过程；误差的基本概念；了解滴定分析法的基本内容；掌握滴定分析结果的计算方法。

教学重点：各种误差、偏差的概念；正确使用有效数字；了解滴定分析法的一般要求和相关计算。

教学难点：理论与实际结合，正确判断和计算误差和偏差，对于复杂的滴定反应采用等物质的量的规则来计算含量。

§ 1.1 概 述

1.1.1 定量分析的过程

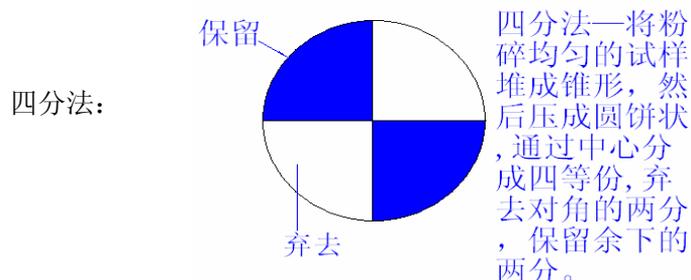
1、取样

关键是分析试样要有代表性

取样方法： 固体试样： 粉碎、过筛、混匀、缩分，得到少量试样，烘干保存于干燥器中备用。

矿石： $m_0 \geq kd^2$ 其中k—缩分常数， $0.05-1\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$

d—试样的最大粒度 mm m_0 —试样的质量 kg



2、试样分解和分析试液的制备

定量分析常采用湿法分析。

固体试样分解：

溶解	酸溶：加热HCl、HNO ₃ 、H ₂ SO ₄ 、HClO ₄ 、HF、混合酸
	碱溶：NaOH、KOH
熔融	酸性：K ₂ S ₂ O ₇
	碱性：NaCO ₃ 、NaOH、Na ₂ O ₂

3、分离及测定

复杂样品 分离：沉淀分离、萃取分离、离子交换、层析分离

分离要求： 被测组分不能损失；干扰组分减少到不干扰。

消除干扰方法：掩蔽

测定方法： 手续简单、快捷、准确、试剂便宜易得

分析方法：

化学方法：准确度高，常量组分的测定

4、分析结果的计算及评价

根据分析过程中有关反应的计量关系及分析测量所得数据，计算试样中待测组分含量。

1.1.3 定量分析结果的表示

- 待测组分的化学表示式：a 以待测组分实际存在形式表示 分子、离子
b 以氧化物（矿石分析中常用）或者元素形式表示（金属材料、有机分析）

2. 待测组分含量的表示法

固体试样： 质量分数 % **气体试样：** 体积分数 **液体试样：** 浓度 mg/L 等

§ 1.2 分析化学中的误差

分析的核心是准确的量的概念，凡是测量就有误差，减少测量误差是分析工作的重点之一。

1.2.1 真值 (x_T)

- 纯物质的理论真值：** 如纯 NaCl 中 Cl 的含量，一般情况下真值是未知的。
- 计量学真值：** 如国际计量大会确定的长度、质量、物质的量单位（如米、千克等）；标准参考物质证书上给出的数值；有经验的人用可靠方法多次测定的平均值，确认消除系统误差。
- 相对真值：** 认定精确度高一个数量级的测定值作为低一级测量值的真值。（如标准试样（在仪器分析中常常用到）的含量）

1.2.2 平均值 (\bar{x})

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad \text{是对真值的最佳估计}$$

1.2.3 中位数 (x_M)

将平行测定的数据按大小顺序排列

1. 小 10.10, 10.20, 10.40, 10.46, 10.50 大 $\bar{x} = 10.33$

2. 10.10, 10.20, 10.40, 10.46, 10.50, 10.54 $\bar{x} = 10.37$ $x_M = 10.43$

当有异常值时，10.10, 10.20, 10.40, 10.46, 10.50, 12.80 $x_M = 10.43$ $\bar{x} = 10.74$

“很多情况下，用中位数表示‘中心趋势’比用平均值更实际。”

1.2.4 误差与偏差 (error and deviation)

- 误差 (E)：** 测定结果与真实值之间的差值 $E = x - x_T$
绝对误差 (absolute error)： $E_a = x - x_T$ 有大小、正负
相对误差 (relative error)： $E_r = E_a / x_T \times 100\%$ 有大小、正负 (E_r 小，准确度高)
建立误差概念的意义：为估计真值： $x_T = x - E$ ，分析天平的测量误差为 0.0001g，则 $x_T = x \pm 0.0001g$

2. **偏差：** 测定结果与平均结果的差值 $d = x - \bar{x}$ $\sum d_i = 0$

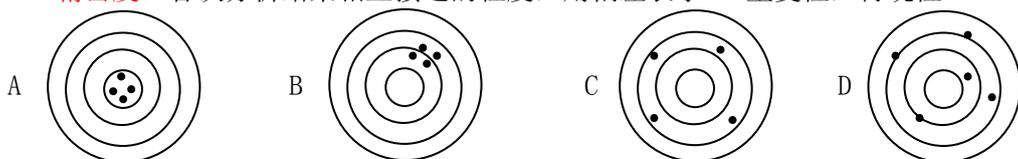
平均偏差 (\bar{d}) : $\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n}$ 相对平均偏差 = $\bar{d} / \bar{x} \times 100\%$

标准偏差: $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ n—测量次数 相对标准偏差: $S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$

S 是表示偏差的最好方法, 数学严格性高, 可靠性大, 能显示出较大的偏差。

1.2.5 准确度与精密度 (accuracy and precision)

1. **准确度**: 表示测定结果与真值的接近程度, 用误差表示。(用相对误差较好)
2. **精密度**: 各次分析结果相互接近的程度, 用偏差表示。重复性, 再现性。



A. 准确且精密 B. 不准确但精密 C. 准确但不精密 D. 不准确且不精密

结论: 精密度是保证准确度的前提

- ☞ 精密度好, 准确度不一定好, 可能有系统误差存在
- ☞ 精密度不好, 衡量准确度无意义。
- ☞ 在确定消除了系统误差的前提下, 精密度可表达准确度。

常量分析要求误差小于 0.1-0.2%.

1.2.6 极差 (R),

又称全距或范围误差 : $R = x_{\max} - x_{\min}$ 相对极差 $R / \bar{x} \times 100\%$

1.2.7 系统误差和随机误差

1. **系统误差**: 由某种固定原因造成, 使测定结果系统地偏高或偏低。可用校正地方法加以消除。

特点: (1) 单向性: 要么偏高, 要么偏低, 即正负、大小有一定地规律性

(2) 重复性: 同一条件下, 重复测定中, 重复地出现; (3) 可测性: 误差大小

基本不变。

来源: (1) 方法误差; (2) 仪器试剂误差; (3) 操作误差; (4) 主观误差

2. **随机误差**: 由某些不固定偶然原因造成, 使测定结果在一定范围内波动, 大小、正负不定, 难以找到原因, 无法测量。

特点: (1) 不确定性; (2) 不可避免性。只能减小, 不能消除。每次测定结果无规律性, 多次测量符合统计规律。

3. 过失、错误

1.2.8 公差

公差是生产部门对于分析结果允许误差的一种表示方法。如果分析结果超出允许的公差范围, 称为“超差”。

提高分析准确度的方法

1. 选择合适的分析方法。化学分析: 准确度高, 常量组分
仪器分析: 灵敏度高, 微量组分

2. 减小测量误差

3. 消除系统误差 仪器校准, 试剂提纯

检查: 空白试验: 检查蒸馏水、试剂、器皿, 不加试样的测定。

对照试验: 判断方法是否有系统误差, 标准样品、其他方法(经典), 不同人、实验室对照。

回收试验: 对试样组成不清时, 在试样中加入已知量的待测组分。

4. 增加平行测定次数, 2-4 次。

§ 1.3 有效数字及其运算规则

1.3.1 有效数字

有效数字: 实际上能测到的数字。确定有效数字的原则:

✦ 最后结果只保留一位不确定的数字。

✦ 0-9 都是有效数字, 但 0 作为定小数点位置时则不是。

例: 0.0053 (二位), 0.5300 (四位), 0.0503 (三位), 0.5030 (四位)

✦ 首位数字是 8, 9 时, 可按多一位处理, 如 9.83—四位。

例: 1.0008 43181 五位 0.0382 1.98×10^{-10} 三位
0.1000 0.98% 四位 3600 100 有效位数不确定

2. 倍数、分数关系 无限多位有效数字

3. pH、pM、lgc、lgK 等对数值, 有效数字由尾数决定。

例: $\text{pM}=5.00$ (二位) $[\text{M}]=1.0 \times 10^{-5}$; $\text{PH}=10.34$ (二位); $\text{pH}=0.03$ (二位)

1.3.2 数字修约原则

1. “四舍六入五成双” 例: 3.148—3.1, 0.736—0.74, 75.5—76

2. 当测量值中被修约的数字是 5, 而其还有数字时, 进位。如: 2.451—2.5

3. 一次修约。如: 13.4748—13.47

1.3.3 计算规则

1. **加减法**: 以小数点后位数最少的数字为准。绝对误差最大的数

例: $0.0121+25.64+1.05782=26.71$; $50.1+1.45+0.5812=52.1$

2. **乘除法**: 以有效数字位数最少的为准。相对误差最大的数例:

$0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = 0.328$

可以先修约再计算, 也可以计算后再修约。(用计算器运算)

§ 1.4 滴定分析法概述

1.4.1 滴定分析法的特点和主要方法

B (被测组分) + T (滴定剂) = P (产物)

特点: (1) 准确度高 (误差 < 0.1%);

(2) 适用于常量分析;

(3) 操作简便、快捷, 费用低。

标准溶液: 已知准确浓度的试剂溶液。

滴定剂: 已知准确浓度的试剂。

滴 定: 滴定剂从滴定管加到待测溶液的过程。

化学计量点 (sp): 待测组分与滴定剂定量反应完全时的那一点。 $\text{NaOH} + \text{HCl} \text{ pH}=7.0$

滴定终点 (ep): 滴定剂发生颜色变化时的转折点。 酚酞 $\text{pH}=8.0-9.6$

终点误差 (Et): 终点与化学计量点不一致所引起的误差。

1.4.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式

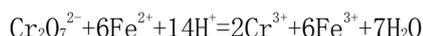
1. 适合滴定分析法的化学反应, 应具备以下几个条件:

- (1) 有确定的化学计量关系
- (2) 反应定量进行 (反应进行程度达 99.9% 以上)
- (3) 有较快的反应速度
- (4) 有适当的指示剂

2. 滴定方式:

(1) 直接滴定法: 符合滴定要求的反应。

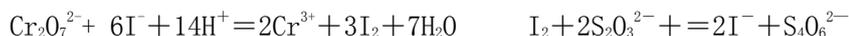
例: $2\text{H}^+ + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{Na}^+$; $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{Y} = \text{ZnY} + 2\text{H}^+$; $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$;



(2) 返滴定法: 反应速度慢或样品是固体、气体, 或缺乏合适的指示剂。

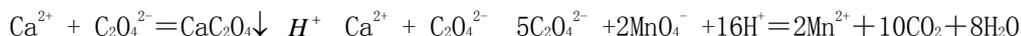
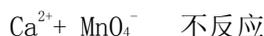


(3) 置换滴定法: 有些氧化反应不是定量进行或没有合适的指示剂。



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不能直接滴定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (氧化性强)

(4) 间接滴定法: 不能与滴定剂发生反应的物质。



1.4.3 基准物质与标准溶液

1. 基准物质: 能直接配制或标定标准溶液的物质。

- 要求: (1) 组成与化学式相符; (2) 纯度高 (99.9% 以上); (3) 性质稳定
(4) 摩尔质量大 (5) 反应定量进行, 没有副反应。

2. 标准溶液的配制 (1) 直接法 (2) 标定法

标定 HCl 溶液: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 标定 NaOH : 邻苯二甲酸氢钾, 草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1.4.4 滴定分析的计算

1. 标准溶液浓度的表示法

(1) 物质的量浓度, 用 c 表示, 单位 mol/L $c = n/V$

(2) 滴定度: 1ml 滴定剂相当于被测物质的质量 (g), 用 T 表示, 单位 g/ml .

T 与 c 之间的关系:

滴定反应: bB (被测组分) + tT (滴定剂) = pP (产物)

$$\begin{array}{ccc} bM_B \text{克} & & t \text{mol} \\ T & & c_T/1000 \text{ mol} \end{array}$$

$$T = x/t \cdot (c_T M_x / 1000)$$

物质B的物质的量 n_B 与基本单元的选择有关。

基本单元: 可以是分子、原子、离子、电子以及其他粒子或这些粒子的特定组合。特定组合可以是已知客观存在的,也可以是根据需要拟定的独立单元或非整数粒子的组合。

如 H_2 , H , H_2SO_4 , $1/2H_2SO_4$, $1/5KmnO_4$

分别记为 $n(H_2)$, $n(H)$, $n(H_2SO_4)$, $n(1/2H_2SO_4)$, $n(1/5KmnO_4)$.

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

$$c(H_2SO_4) = 0.1 \text{ mol/L}, \quad c(1/2H_2SO_4) = 2c(H_2SO_4) = 0.2 \text{ mol/L}, \quad c(2H_2SO_4) = 0.05 \text{ mol/L}$$

2. 滴定分析的计算

(1) 按化学计量关系 $tT + bB = cC + dD$

$$n_T/t = n_B/b \Rightarrow n_B = \frac{b}{t} n_T \Rightarrow c_B V_B = \frac{b}{t} c_T V_T$$

(2) 按等物质的量规则 选择 tT , bB , cC , dD 这些特定组合为基本单元, 则有

$$n(tT) = n(bB) = n(cC) = n(dD)$$

$$\frac{1}{t} n_T = \frac{1}{b} n_B \Rightarrow \frac{1}{t} c_T V_T = \frac{1}{b} c_B V_B \text{ 有: } c_B V_B = \frac{b}{t} c_T V_T$$

例: 滴定反应 $5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

A. 根据化学计量比有: $n(KMnO_4) = \frac{2}{5} n(H_2C_2O_4)$

B. 根据等物质的量规则有: $n(2KMnO_4) = n(5H_2C_2O_4) \Rightarrow \frac{1}{2} n(KMnO_4) = \frac{1}{5} n(H_2C_2O_4)$

3. 标准溶液浓度的计算

A. 直接配制法: $c_B = n_B/V_B = m_B/VM_B$

B. 标定法: $c_B = \frac{b}{t} c_T \frac{V_T}{V_B}$

4. 含量计算 待测组分的含量用质量分数 w_B 表示 设反应的化学计量比为 b/t

$$w_B = m_B/m_s \times 100\%$$

$$m_B = n_B M_B = \frac{b}{t} n_T M_B = \frac{b}{t} c_T V_T M_B \Rightarrow w_B = \frac{\frac{b}{t} c_T V_T M_B}{m_s} \times 100\%$$

<例 4>

作业: P₂₇ 3, 4 P₂₈ 9, 12, 16 P₂₉ 17, 18, 19