

## 第二章 定量分析中的误差

在定量分析过程中,由于受到测量仪器、所用试剂、分析方法和分析人员主观条件等各方面的限制和影响,测量的结果不可能和真实数值完全一致,即使是技术很熟练的分析人员,用最完善的分析方法、最精密的仪器和很纯的试剂对同一试样进行多次测定,其结果也不会一样。这说明客观上存在着难以避免的误差。因此,人们在进行定量分析时,不仅要得到被测组分的含量,而且必须对分析结果进行评价,即判断分析结果的准确性(可靠程度),分析产生误差的原因,进一步采取减小误差的有效措施,从而不断提高分析结果的准确程度。

### 第一节 误差的分类及产生原因

分析结果所得到的测定值和真实值之间的差值称之为误差。测定值大于真实值,误差为正;测定值小于真实值,误差为负。

根据误差的性质和产生的原因,可将误差分为系统误差和偶然误差两类。

#### 一、系统误差

系统误差也叫做可测误差,它是由分析过程中某些固定的原因造成的,对分析结果的影响也比较固定,在同样条件下,重复测定时,它会重复出现。因此,系统误差的大小往往可以估计,也可以设法减小或加以校正。

根据系统误差产生的几种主要原因,可把它分为以下几类:

(1)仪器误差。仪器误差主要是仪器本身不够准确或未经校准所引起的。例如,天平的砝码或量器刻度不够准确,在使用过程中就会使测定结果产生误差。

(2)试剂误差。试剂误差主要是由于试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质引起的误差。

(3)方法误差。方法误差是由于分析方法本身所造成的。例如,重量分析中,由于沉淀溶解过多或因吸附某些杂质而产生误差;在滴定分析中,因为反应进行不完全或干扰离子的影响,都会影响测定结果而产生误差。

(4)主观误差。主观误差主要指在正常操作情况下,由于分析人员个人的原因而引起的,如对颜色的变化辨别不够敏锐所造成的误差。

#### 二、偶然误差

偶然误差也称随机误差或不可测误差,产生的原因和系统误差不同,它是由于某些偶然因素(如测定时环境的温度、湿度、气压和电压的变化、仪器性能的微小波动等)所引起的,其影响的大小随情况不同而不同。偶然误差难以察觉,也难以控制。但是,在消除系统误差之后,于同样条件下进行多次测定,则可发现偶然误差的分布完全服从一般的统计规律:

(1)大小相等的正、负误差出现的概率相等；

(2)小误差出现的概率大，大误差出现的概率小，特别大的误差出现的概率更小。

由偶然误差的这种规律性可知，随着测定次数的增加，偶然误差的算术平均值将逐渐接近于零。因此，多次测定结果的平均值更接近于真实值。所谓多次测定，也不是实验次数越多越好，因为这样做会浪费人力、物力和时间。实验表明，平均值的偶然误差随测定次数的增加迅速减少，当测定次数大于10次时，误差已减小到不很显著的数值。

除上述两类误差外，有时还可能存在由于分析工作者的粗心大意，或不按操作规程办事所产生的错误，如溶液溅失、加错试剂、读错刻度、记录和计算错误等。这些都是不应有的过失，通常只要在操作过程中认真细心，严格遵守操作规程，这种错误是可以避免的。在分析过程中，当出现较大的误差时，应查明原因。如果是由于过失所引起的，则应将这次测定结果弃去不用。

## 第二节 误差的表示方法

### 一、准确度与误差

准确度是测定值与真实值相接近的程度。误差越小，表示分析结果的准确度越高，误差越大，准确度越低。因此误差的大小是衡量准确度高低的尺度。误差又分为绝对误差和相对误差，其表达式如下：

$$\text{绝对误差}(E) = \text{个别测定值}(x_i) - \text{真实值}(T) \quad (2-1)$$

$$\text{相对误差}(E_r) = \frac{\text{个别测定值}(x_i) - \text{真实值}(T)}{\text{真实值}(T)} \times 100\% \quad (2-2)$$

相对误差表示误差在测定结果中的百分率。分析结果的准确度常用相对误差表示。例如，用分析天平称量两物体的重量各为2.0124 g和0.2012 g。假定两物体的真实重量各为2.0123 g和0.2013 g，则两物体的绝对误差分别为

$$E_1 = 2.0124 - 2.0123 = 0.0001 \text{ g}$$

$$E_2 = 0.2012 - 0.2013 = -0.0001 \text{ g}$$

两物体称量的相对误差各为

$$E_{r1} = \frac{0.0001}{2.0123} \times 100\% = 0.005\%$$

$$E_{r2} = -\frac{0.0001}{0.2013} \times 100\% = -0.05\%$$

由此可知，两物体称量的绝对误差(绝对值)相等，但是它们的相对误差(绝对值)不相同。第一个称量结果的相对误差仅为第二个称量结果相对误差的十分之一。这说明，当被测定的量较大时，相对误差就比较小，测定的准确度也就比较高。因此，用相对误差来比较各种情况下测定结果的准确度就更为确切。

绝对误差和相对误差都有正负值，正值表示分析结果偏高，负值表示分析结果偏低。

**例 2-1** 测定某食盐中氯化钠的含量时，测定结果为98.66%，真实值是98.77%，测定结果的绝对误差和相对误差各为多少？

**解：**绝对误差为  $E = x - T = 98.66\% - 98.77\% = -0.11\%$

负值表示测定值比真实值少0.11%。

$$\text{相对误差为} \quad E_r = \frac{-0.11}{98.77} \times 100\% = -0.11\%$$

## 二、精密度与偏差

在多数分析测定中,真实值是未知的,因此,无法用误差的大小来表示测定结果的准确度,从而采用对试样进行多次测定后的算术平均值作为分析结果。精密度是测定值与平均值相接近的程度。偏差是用来衡量分析结果相互接近的程度。

偏差越小说明分析结果的精密度越高。因此,偏差的大小是衡量精密度高低的尺度。偏差也分为绝对偏差和相对偏差。一般的分析结果用相对平均偏差来表示精密度。

绝对偏差  $d$  为

$$d = \text{个别测定值}(x_i) - \text{测定平均值}(\bar{x}) \quad (2-3)$$

相对偏差  $d_r$  为

$$d_r = \frac{\text{绝对偏差}(d)}{\text{平均值}(\bar{x})} \times 100\% \quad (2-4)$$

平均偏差  $\bar{d}$  为

$$\bar{d} = \frac{\text{各次测定的绝对偏差的绝对值之和}}{\text{测定次数}(n)}$$

相对平均偏差  $\bar{d}_r$  为

$$\bar{d}_r = \frac{\text{平均偏差}(\bar{d})}{\text{平均值}(\bar{x})} \times 100\%$$

或

$$\bar{d}_r = \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + \cdots + |x_n - \bar{x}|}{n \times \bar{x}} \times 100\% \quad (2-5)$$

**例 2-2** 平行测定某盐酸的浓度,三次测定结果分别为:0.1025 mol · L<sup>-1</sup>、0.1024 mol · L<sup>-1</sup>、0.1022 mol · L<sup>-1</sup>,求测定结果平均值( $\bar{x}$ )、绝对偏差( $d$ )、平均偏差( $\bar{d}$ )和相对平均偏差( $\bar{d}_r$ )。

解:平均值为  $\bar{x} = \frac{0.1025 + 0.1024 + 0.1022}{3} = 0.1024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

绝对偏差为  $d_1 = 0.1025 - 0.1024 = 0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$d_2 = 0.1024 - 0.1024 = 0$$

$$d_3 = 0.1022 - 0.1024 = -0.0002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

平均偏差为  $\bar{d} = \frac{|0.0001| + |0.0000| + |-0.0002|}{3} = 0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

相对平均偏差为  $\bar{d}_r = \frac{0.0001}{0.1024} \times 100\% = 0.10\%$

当一批测定所得数据的分散程度较大时,仅从其相对平均偏差还不能看出其精密度的好坏,需采用标准偏差和相对标准偏差来衡量其精密度。当测定次数  $n$  不多( $n < 20$ )时,测定的标准偏差  $s$  的计算式为

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2-6)$$

相对标准偏差  $s_r$  为

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2-7)$$

式中,  $x_i$  为每次的测定值;  $\bar{x}$  为测定总体的平均值;  $n$  为测定次数。

**例 2-3** 两名分析人员测定铁矿石中铁含量时,结果如下:

1	Fe%	56.28	56.40	56.56	56.64	56.12
2	Fe%	56.45	56.22	56.60	56.18	56.55

分别计算两组分析结果的相对平均偏差和相对标准偏差。

**解:**用式(2-5)、式(2-6)、式(2-7)计算结果为

$$\bar{x}_1(\%) = \frac{56.28 + 56.40 + 56.56 + 56.64 + 56.12}{5} = 56.40$$

$$\bar{x}_2(\%) = \frac{56.45 + 56.22 + 56.60 + 56.18 + 56.55}{5} = 56.40$$

$$\bar{d}_{r1} = \frac{|56.28 - 56.40| + |56.40 - 56.40| + \cdots + |56.12 - 56.40|}{5 \times 56.40} \times 100\% = 0.28\%$$

$$\bar{d}_{r2} = \frac{|56.45 - 56.40| + |56.22 - 56.40| + \cdots + |56.55 - 56.40|}{5 \times 56.40} \times 100\% = 0.28\%$$

各次测定值和平均值之差为

$$d_1 = 56.28 - 56.40 = -0.12, \quad d_2 = 56.40 - 56.40 = 0, \quad d_3 = 56.56 - 56.40 = 0.16$$

$$d_4 = 56.64 - 56.40 = 0.24, \quad d_5 = 56.12 - 56.40 = -0.28$$

$$s_1 = \sqrt{\frac{(-0.12)^2 + 0^2 + 0.16^2 + 0.24^2 + (-0.28)^2}{5-1}} = 0.21$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{0.05^2 + (-0.18)^2 + 0.20^2 + (-0.22)^2 + 0.15^2}{5-1}} = 0.19$$

相对标准偏差为

$$s_{r1} = \frac{s_1}{\bar{x}_1} = \frac{0.21}{56.40\%} = 0.37$$

$$s_{r2} = \frac{s_2}{\bar{x}_2} = \frac{0.19}{56.40\%} = 0.34$$

两组数据平均偏差相同,但可以明显地看出,1组数据较为分散。因此,用平均偏差反映不出来这两组数据的精密程度。如果用标准偏差来表示时,情况就很清楚了,2组数据的精密程度较好。

用标准偏差表示精密程度比用平均偏差好,因为将单次测定的偏差平方以后,较大的偏差更显著地反映出来了,这样就能更好地说明数据的分散程度。

在一般的化学分析中,数据不多,通常采用计算简便的算术平均偏差来表示测定结果的精密程度,但在精密程度要求较高的情况下,则用标准偏差表示精密程度更为可靠。

### 三、准确度和精密度的关系

从前面的讨论可知,系统误差是定量分析中误差的主要来源,它影响分析结果的准确度;偶然误差影响分析结果的精密程度。分析结果的好坏要从准确度和精密程度两个方面来衡量。表 2-1 所示为同一样品用四种分析方法进行分析的结果。

表 2-1 同一样品的四种分析方法的分析结果

分析方法	第一次测试	第二次测试	第三次测试	第四次测试	第五次测试	平均值	真实值
1	39.40	39.45	39.50	39.55	39.60	39.50	40.00
2	40.00	40.10	40.20	40.30	40.40	40.20	40.00
3	39.55	39.75	39.95	40.15	40.35	39.95	40.00
4	39.95	40.00	40.05	40.10	40.15	40.05	40.00

从表 2-1 可以看出,方法 1 中每个测定值之间相差很小,说明精密度高,偶然误差很小,但平均值和真实值之间相差较大,说明它的准确度不高,从而可以知道方法 1 的系统误差较大;方法 2 的系统误差和偶然误差都很大,说明准确度和精密度都很差;方法 3 的精密度很差,说明方法 3 中偶然误差很大,虽然平均值接近于真实值,但几个数值彼此间相差很大,仅是由于正负误差相互抵消才使结果接近于真实值;方法 4 的精密度和准确度都很高,说明它的系统误差和偶然误差都很小。

根据以上讨论,可以得出以下结论:

- (1)精密度高是准确度高的前提,但精密度好不一定准确度就高;
- (2)若精密度很差,说明测定结果不可靠;
- (3)在消除系统误差的前提下,精密度高才能提高分析结果的准确度。

### 第三节 误差的减免方法

从误差产生的原因来看,只有尽可能地减小系统误差和偶然误差,才能提高分析结果的准确度。为了减少系统误差,可采用以下几种方法:

#### 一、校准仪器

仪器不准确引起的系统误差,可以通过校准仪器来减小,如砝码、移液管和滴定管、容量瓶等,在精确的分析中,必须进行校准,并在计算结果时采用校正值。但在日常分析工作中,有些仪器(如分析天平)出厂时已经校准或者经国家计量部门定期校准,通常可以不再进行校准。

#### 二、空白试验

由试剂、蒸馏水、实验器皿和环境带入的杂质所引起的系统误差,可以用空白试验来消除或减少。

空白试验是在不加试样的情况下,按照试样的分析步骤和条件进行分析的试验,得到的结果称为空白值。从试样的分析结果中扣除“空白值”,就可以得到更接近于真实含量的分析结果。

#### 三、对照试验

对照试验是用来检查系统误差的有效方法。其具体做法有标准品对照法和标准方法对照法。

标准品对照法是将已知准确含量的标准试样(或纯物质配成的试液)用检查系统误差大小的分析方法进行测定,即可知道此方法系统误差的大小。例如,某标准试样的真实含量为 99.9%,用被检方法测定结果为 99.7%,则方法的系统误差为 0.2%。

标准方法对照法是用可靠的方法与被检验的方法做同一试样分析。如果两种方法测定结果相同,则说明被检验方法可靠。

#### 四、回收试验

回收试验是用同一方法分别做几份样品和几份加了一定量纯被测物质的样品,测定其组分的含量,由回收试验所得数据按下式计算回收率:

$$\text{回收率} = \frac{\text{加入纯被测物后的测定值} - \text{加入纯被测物前的测定值}}{\text{加入纯被测物的量}} \times 100\%$$

由回收率的高低来判断有无系统误差存在,回收率越接近 100%,说明方法的准确度越高。

为了减少偶然误差,可选用可靠的分析方法进行多次平行测定,取其平均值作为测定结果。要求高的分析项目可做 8~10 次平行测定,一般分析项目做 3~4 次平行测定,分析结果的精密度满足项目要求即可。

此外,对于仪器本身的精度误差,可通过增加称取(量取)物质的量来减小。

## 第四节 有效数字及运算规则

### 一、有效数字

有效数字是指在分析工作中实际上能准确测量到的数字和最后一位可疑数字。记录数据和计算分析结果时取几位数字作为有效数字,要根据测量方法和使用仪器的准确程度来决定。万分之一分析天平能称准到  $\pm 0.0001$  g,称量物体时最多可读到小数点后四位,如 0.5734 g、1.6250 g;滴定管最多可读到小数点后二位,如 20.00 mL、24.37 mL。

所保留的有效数字的位数,直接和测量的相对误差有关。例如,在分析天平上称得某物体的重量为 0.2160 g,表明该物体实际重量是  $(0.2160 \pm 0.0001)$  g,它的相对误差为

$$\pm \frac{0.0001}{0.2160} \times 100\% = \pm 0.05\%$$

如果少取一位有效数字,就表示该物体的实际重量是  $(0.216 \pm 0.001)$  g,其相对误差为

$$\pm \frac{0.001}{0.216} \times 100\% = \pm 0.5\%$$

这样,称量的准确度就相差很大。

在测量仪器准确度的范围内,有效数字位数越多,测量越准确。但是,超出了测量仪器准确度的范围,取过多的数字位数是毫无意义的。

如果在确定有效数字位数时,遇到有“0”时,应分析具体情况,才能确定数据中哪些“0”是有效数字,哪些“0”不是有效数字。非“0”数字前的“0”不计有效数字,非“0”数字后的“0”计有效数字。

例如:	0.9 g, 0.5%, $4 \times 10^{-2}$	一位有效数字
	2.6 g, 0.40%, pH=4.76	二位有效数字
	0.0540 g, $1.86 \times 10^{-3}$	三位有效数字
	25.23 mL, 48.50%, $6.023 \times 10^{23}$	四位有效数字
	1.0005 g	五位有效数字

在记录测量数据和计算分析结果时,应根据所用仪器的准确度和在应保留的有效数字中只允许最后一位数是“估计数字”的原则下进行记录和计算。例如,用感量百分之一克的台秤来称量物体的重量,由于仪器本身只能称准到  $\pm 0.01$  g,若所称量的物体重量是 10.4 g,就应当写成 10.40 g,不能写成 10.4 g 或 10.400 g。

分析化学中,常遇到倍数或分数关系,因为它们是自然数,非测量所得,可视为无限多位

有效数字。

分析化学中还经常遇到 pH、pM、lg K 等对数值，它们的有效数字位数仅取决于小数部分数字的位数，因为整数部分只说明该数的方次。例如， $\text{pH}=12.68$ ，有效数字只有二位，而不是四位，是说明  $[\text{H}^+]=2.1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 二、有效数字的运算规则

在实际分析测定中，常得到一些准确程度不同的数据。例如，分析天平称量到小数点后四位，滴定管读数到小数点后二位，对于这些数据必须按一定规则进行计算，一方面可以节省时间，另一方面也可以避免因计算过程繁琐而引起错误。常用的运算基本规则如下：

(1) 记录测定结果时，只保留一位可疑数字。

(2) 在处理数据过程中，各测量值的有效数字位数可能不同。为了达到分析目的所要求的准确度，同时避免数字尾数过长所引起的计算误差，常常在运算时按一定的计算规则确定有效数字的位数后，弃去多余的尾数，称之为数字的修约，其基本规则如下：

① 四舍六入五留双。四舍六入五留双即测量数值中被修约的那个数等于或小于 4 时，该数须舍弃；等于或大于 6 时，则进位；等于 5 (5 后无数或 5 后为 0) 时，若 5 前面为偶数，则舍弃，若 5 前面为奇数，则进位，当 5 后面还有不为 0 的任何数时，无论 5 前面是偶数还是奇数都应进位。

例如，将下列测量值修约为四位数：

测量值	修约值
3.14245	3.142
3.21560	3.216
5.62350	5.624
4.62450	4.624
3.384501	3.385
3.3845	3.384

② 修约数字时，对原测量值要一次修约到所需位数，不能分次修约，如将 3.3149 修约为三位数，不能先修约成 3.315 再修约成为 3.32，只能一次修约为 3.31。

(3) 计算有效数字时，若第一位有效数字等于 8 或大于 8，在运算中，其有效数字的位数可多算一位，如 9.37 与 10.00，其相对误差接近，约为千分之一，因此，9.37 可以认为是四位有效数字。

(4) 保留有效数字时，可按如下规则进行计算：

① 加减法。几个数据相加或相减时，它们的和或差的有效数字的保留位数，应以小数点后位数最小（即绝对误差最大）的数据为依据。这样，结果的绝对误差才与各数中绝对误差最大的那个数相适应。

例如，求 0.0121、25.64、1.05782 三数相加之和。其中，25.64 中的“4”已是可疑数字，有 0.01 的误差。因此，三个数相加后，最后结果也只能保留到小数后第二位。这时以 25.64 为准，将其余两个数先进行修约，修约为二位小数的数，再相加求和：

$$0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$$

② 乘除法。几个数相乘除时，积或商的有效数字应保留的位数，以有效数字位数最少（即相对误差最大）的数据为依据。这样，结果的相对误差才与各数中相对误差最大的那个

数相适应。如果数值的第一位为 8 或 9 的,可根据需要多算一位,如数据 8.34 可看成四位有效数字。

例如,求 0.0121、25.64 和 1.05782 三数相乘之积。每个数最后一位是可疑数字,设此三个数可疑数字的绝对误差都是  $\pm 1$ ,它们的相对误差分别为

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

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

$$\pm \frac{0.00001}{1.05782} \times 100\% = \pm 0.0009\%$$

第一个数是三位有效数字,它的相对误差最大,应以此数为依据将其余两数修约成三位有效数字后再相乘:

$$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

(5)在对数运算中,所取对数的位数应和真数的有效数字位数相等。

例如,pH=2.00 为两位有效数字,换算为  $[\text{H}^+]$  时,  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(6)表示准确度或精密度时,大多数情况下,只取一位有效数字即可,最多取两位有效数字。

## 第五节 分析结果的数据处理

定量分析结果的处理,就是要通过对少量实验数据的合理分析,对分析结果做出正确的科学的判断,对结果的可靠性与精密度做出正确的表述。

### 一、一般分析结果的处理

在排除系统误差的情况下,进行分析实验,一般是对每个试样平行测定 2~3 次,先计算测定结果的平均值,再计算出结果的平均偏差、相对平均偏差。如果相对平均偏差小于或等于 0.2%,可认为符合要求,取其平均值写出报告即可。否则,此次实验不符合要求,应补做实验,直到其中三次测定结果的相对平均偏差小于或等于 0.2%。

例如,测定  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度,三次测定结果为  $0.02059 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.02049 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.02052 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。经计算:

$$\text{浓度}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{的平均值为} \quad \bar{x} = 0.02053$$

$$\text{相对平均偏差为} \quad \bar{d}_r = 0.18\%$$

相对平均偏差小于 0.2%,符合要求,因此可用  $0.02053 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  报告分析结果。

如果制定分析标准,涉及重大问题的试样分析、科研成果等所需要的数据,就不能这样简单地处理,需要多次对试样进行平行测定,将取得的多个数据用数理统计的方法进行处理。

### 二、可疑数据的取舍——Q 检验法

在一系列平行测定所得的数据中,常常会发现个别数据对多数数据来说偏离较大,若将这样的数据纳入计算过程中,就会影响结果的准确性,把这样的偏离值叫做可疑值或逸出值。例如,在分析某含氯试样时,平行测定了四次,百分含量分别为 30.22、30.34、30.42 和



30.38。显然,第一个数值就是一个可疑值。对可疑值,除发现确实是由于实验中错误而造成的以外,绝不可主观地决定舍弃,一定要根据误差的理论规则,通过计算后再决定是否舍弃。目前最常用的方法是  $Q$  值检验法。具体步骤如下:

- (1)将数据按大小的顺序排列,算出测定值的极差(即最大值和最小值之差);
- (2)算出可疑值和它的近邻值之差的绝对值;
- (3)用极差除以可疑值和它的近邻值之差的绝对值,得舍弃商值  $Q$ ;
- (4)查  $Q$  值表(见表 2-2),如果计算的  $Q$  值大于或等于表中的  $Q$  值,就可以将可疑值舍弃,否则应当保留。

表 2-2 舍弃商  $Q$  值(置信概率 90%)表

测定次数	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

**例 2-4** 用无水碳酸钠基准试剂标定盐酸溶液的浓度,平行做了四次,结果分别是:  $0.1014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1019 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试用  $Q$  值检验法确定  $0.1019 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  是否应该舍弃。

**解:**先算出舍弃商  $Q$ :

$$Q = \frac{|\text{可疑值} - \text{近邻值}|}{\text{最大值} - \text{最小值}} = \frac{0.1019 - 0.1016}{0.1019 - 0.1012} = 0.43$$

由表 2-2 查得,当测定四次时,舍弃商  $Q_{0.90} = 0.76$ ; 计算出  $Q < 0.76$ , 因此,  $0.1019 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  不应当舍弃。

最后需要指出,当一次舍弃后平行测定数据中还有可疑值时,可依次进行舍弃检验。

## 习 题

**2-1** 试说明下列各种误差是系统误差还是偶然误差。

- (1)砝码被腐蚀;
- (2)容量瓶和移液管不配套;
- (3)天平的两臂不等长;
- (4)在重量分析的试样中非被测组分被共沉淀;
- (5)在称量时试样吸收了少量水分;
- (6)试剂里含有微量被测组分;
- (7)滴定管读数时,最后一位数字估计不准;
- (8)天平的零点突然有变动。

**2-2** 解释下列名词:

绝对误差,相对误差,绝对偏差,相对偏差,平均偏差,标准偏差,有效数字

**2-3** 根据有效数字保留规则进行下列运算:

- (1)  $\frac{2.52 \times 4.10 \times 15.04}{6.15 \times 10^4}$
- (2)  $\frac{3.10 \times 21.14 \times 5.10}{0.001120}$
- (3)  $\frac{5.10 \times 4.03 \times 10^{-4}}{2.512 \times 0.002034}$
- (4)  $\frac{0.0324 \times 8.1 \times 2.12 \times 10^2}{0.00615}$

$$(5) 213.64 + 4.4 + 0.3244$$

**2-4** 下列数据包括几位有效数字?

- (1) 1.052 (2) 0.0234 (3) 0.00330 (4) 10.030 (5)  $8.7 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{p}K_{\text{a}} = 4.74$   
(7)  $1.02 \times 10^{-3}$  (8) 40.02% (9) 0.50% (10) 0.0003%

**2-5** 用碳酸钠基准物质对盐酸溶液进行标定,共做了六次试验,其浓度分别为:(1)  $0.5050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (2)  $0.5042 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (3)  $0.5086 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (4)  $0.5063 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (5)  $0.5051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (6)  $0.5064 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,问上述六个数据,哪一次测定结果是可疑值?有什么根据?

**2-6** 要提高分析结果的准确度应当采取哪些方法?所采用的方法哪些是消除系统误差和减少偶然误差的办法?

**2-7** 试将下列数据修约成四位有效数字:

- (1) 28.745 (2) 26.635 (3) 10.0654 (4) 0.386550  
(5)  $2.3451 \times 10^{-3}$  (6) 108.445 (7) 328.45 (8) 9.9864

**2-8** 分析氢氧化铝凝胶中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的百分含量时,测定四次的结果分别为 63.48%、63.37%、63.43%、63.40%,求平均偏差和标准偏差。

**2-9** 某分析天平的称量误差为  $\pm 0.3000 \text{ mg}$ ,如果称取试样重  $0.0500 \text{ g}$ ,相对误差是多少?如果称样  $1.0000 \text{ g}$ ,相对误差又为多少?这个值说明了什么问题?

**2-10** 滴定管的读数误差为  $\pm 0.02 \text{ mL}$ ,如果滴定时用去滴定液  $2.50 \text{ mL}$ ,相对误差是多少?如果滴定时用去滴定液  $25.00 \text{ mL}$ ,相对误差又是多少?这些数值说明了什么问题?

## 第三章 滴定分析法

滴定分析法是化学分析法中的重要分析方法之一。在分析化学中,许多物质的测定都是通过滴定分析法来完成的。本章主要介绍滴定分析的基本概念、分类,标准溶液的表示方法、配制、标定及滴定分析中的计算等内容。

### 第一节 滴定分析的基本概念

将一种已知其准确浓度的试剂溶液,通过滴定管滴加到被测物质的溶液中,直到所加试剂与被测物质按化学计量关系正好完全作用为止,然后根据所用试剂溶液的浓度和体积计算得出被测组分的浓度或含量,这一类分析方法统称为滴定分析法(或称容量分析法)。

例如,将已知准确浓度的 NaOH 溶液由滴定管滴加到一定体积( $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ )的硫酸试样中,直到所加的 NaOH 溶液恰好和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液完全作用为止,则根据 NaOH 溶液的浓度( $c_{\text{NaOH}}$ )、所消耗的体积( $V_{\text{NaOH}}$ )及反应物的物质的量数之比可计算硫酸试液的浓度:

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} \times \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

所滴加的已知准确浓度的溶液称为标准溶液,滴加标准溶液的操作过程称为滴定,滴加的标准溶液与待测组分按化学计量关系恰好反应完全的这一点,称为化学计量点(简称计量点)。滴定反应常常没有容易观察到的外部特征,因此,需在待测溶液中加入指示剂(如酚酞等),利用指示剂颜色的突变来判断。在指示剂变色时停止滴定,指示剂颜色突变的点称为滴定终点(简称终点)。实际分析操作中滴定终点与理论上的化学计量点往往有一定的差别,由此引起的误差称为“终点误差”或“滴定误差”。为了减小误差,应该选择合适的指示剂,使滴定终点尽量接近化学计量点。

滴定分析法通常适用于组分含量在 1% 以上的常量组分的分析,有时也可用于一些含量较低的组分的测定。与重量分析法相比,该法操作简便,测定快速,适用范围广,分析结果的准确度高,一般情况下相对误差在 0.2% 以下。

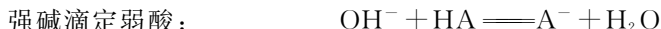
### 第二节 滴定分析法的分类与滴定方式

#### 一、滴定分析法的分类

根据反应类型和使用的溶剂不同,滴定分析法主要分为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法四类。

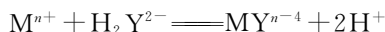
### 1. 酸碱滴定法

酸碱滴定法是以质子转移反应为基础的一种滴定分析方法。对于一般的酸、碱及能与酸、碱直接或间接发生质子传递的物质可用酸碱滴定法测定。



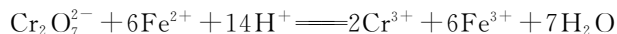
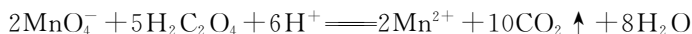
### 2. 配位滴定法

配位滴定法是利用配位反应进行滴定的一种方法。滴定中常用 EDTA 为标准溶液,可滴定多种金属离子,其基本反应式如下:



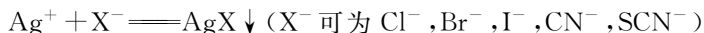
### 3. 氧化还原滴定法

氧化还原滴定法是利用氧化还原反应进行滴定的方法。可以用氧化剂作为标准溶液测定还原性物质,也可以用还原剂作为标准溶液测定氧化性物质。根据所用的标准溶液不同,氧化还原法又可分为高锰酸钾法、碘量法、重铬酸钾法、溴酸钾法等。常用的高锰酸钾法和重铬酸钾法的基本反应式如下:



### 4. 沉淀滴定法

沉淀滴定法是一类以沉淀反应为基础的滴定分析法。最常用的是生成银盐沉淀的反应,即“银量法”,具体反应式如下:



## 二、滴定方式

滴定方式可分为直接滴定法、返滴定法、置换滴定法和间接滴定法,后三种方法相对于第一种方法,可统称为间接滴定法。

### 1. 直接滴定法

直接滴定法是滴定分析中最常用和最基本的滴定方法。用于直接滴定的反应必须具备以下三个条件:

(1) 反应必须定量完成,通常要求反应达到计量点时,反应完全的程度应达到 99.9% 以上,且无副反应。

(2) 反应速率要快,若速率较慢,可以通过加热、加催化剂等方法提高反应速率。

(3) 必须有适当的方法确定终点。

凡是能满足上述要求的反应,都可用标准溶液直接滴定被测物质。例如,用 HCl 滴定 NaOH,用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  滴定  $\text{Fe}^{2+}$  等。

如果滴定剂和被测物质之间不能完全符合上述要求,可采用下述几种方式进行滴定分析。

### 2. 返滴定法

当反应较慢或反应物是固体时,加入符合化学计量关系的滴定剂,常不能立即完成反

应。此时可以先加入一定量的过量滴定剂,使反应加速,待反应完全后,再用另一种标准溶液滴定剩余的滴定剂,这种滴定方法称为返滴定法或回滴法。例如,  $\text{Al}^{3+}$  与 EDTA 配位反应速率很慢,可向  $\text{Al}^{3+}$  溶液中加入已知过量的 EDTA 标准溶液并加热,待  $\text{Al}^{3+}$  与 EDTA 反应完全后,用标准  $\text{Zn}^{2+}$  或  $\text{Cu}^{2+}$  溶液滴定剩余的 EDTA。

### 3. 置换滴定法

对于不按一定反应式进行反应或伴有副反应的,可先用适当试剂与被测物质反应,使被测物质被定量地置换成另一可直接滴定的物质,再用标准溶液滴定此物质,这就是置换滴定法。例如,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  不能直接滴定  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  或其他强氧化剂,因为这些强氧化剂不仅将  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  氧化为  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,还会部分将其氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ,使得它们之间没有确定的化学计量关系。但若在酸性  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中加入过量 KI,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与 KI 定量反应后生成的  $\text{I}_2$ ,就可以用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液直接滴定。

### 4. 间接滴定法

有些不能与滴定剂直接反应的物质,可通过另外的化学反应间接测定。例如,  $\text{Ca}^{2+}$  在溶液中没有可变价态,不能直接用氧化还原法滴定。但若将其沉淀为  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,过滤洗净后溶解于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中,就可用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定与  $\text{Ca}^{2+}$  结合的  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,从而间接测定  $\text{Ca}^{2+}$  的含量。

返滴定法、置换滴定法和间接滴定法的应用,可大大扩展滴定分析法的应用范围。

## 第三节 标准溶液与基准物

### 一、标准溶液浓度的表示方法

在滴定分析法中,常用物质的量浓度和滴定度来表示标准溶液的浓度。

#### 1. 物质的量浓度

物质的量浓度是指单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量,以符号  $c_B$  表示,即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (3-1)$$

式中,  $V$  为溶液的体积(L);  $n_B$  为溶液中溶质 B 的物质的量(mol);  $c_B$  为溶质 B 的物质的量浓度( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

溶液中溶质 B 的物质的量为

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (3-2)$$

式中,  $m_B$  为溶液中溶质 B 的质量(g);  $M_B$  为溶液中溶质 B 的摩尔质量( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

**例 3-1** 称取 40.0 g NaOH, 配成 5000.00 mL 的溶液, 求该 NaOH 溶液的浓度。

**解:** 根据式(3-1)先求得  $n_{\text{NaOH}}$ , 由式(3-2)得 NaOH 的物质的量为

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{40.0}{40.0} = 1.0 \text{ mol}$$

故 NaOH 溶液的浓度为

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{1}{5000.00 \times 10^{-3}} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 2. 滴定度

滴定度是指每毫升标准溶液相当于被测组分的质量,用  $T_{\text{待测物/标准溶液}}$  表示,单位为  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。如  $T_{\text{Fe/KMnO}_4} = 0.04728 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  表示用这种  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定 Fe 样品时,每消耗 1.00 mL  $\text{KMnO}_4$  标准溶液相当于样品中含 0.04728 g Fe,即与 0.04728 g Fe 完全反应。知道了滴定度  $T$  及滴定中用去的标准溶液体积  $V(\text{mL})$ ,就可以得到待测物质的质量  $m(\text{g})$ ,即

$$m = TV \quad (3-3)$$

**例 3-2** 若用  $T_{\text{HCl/NaOH}} = 0.003804 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 NaOH 标准溶液滴定 HCl 溶液,用去该标准溶液 23.40 mL,求试液中含 HCl 的质量。

**解:**根据式(3-3)得试液中含 HCl 的质量为

$$m_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} \cdot T_{\text{HCl/NaOH}} = 23.40 \times 0.003804 = 0.08901 \text{ g}$$

这种浓度表示方法用于大批试样中同一组分的测定时,计算比较简便。

## 二、标准溶液的配制

滴定分析中,待测组分的含量是通过标准溶液的浓度及含量来计算的,因此,必须正确配制标准溶液且准确标定标准溶液的浓度。标准溶液的配制通常有直接法和间接法两种。

### 1. 直接法

准确称取一定量的物质,溶解后定量转移到容量瓶中,稀释至一定体积,根据称取物质的质量和容量瓶的体积,即可算出该标准溶液的准确浓度。例如,欲配制  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液 500 mL 时,首先在分析天平上精确称取  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (基准试剂或优级纯) 1.4710 g 于烧杯中,加入适量纯化水使其溶解后,转移到 500 mL 容量瓶中,冲洗烧杯及玻璃棒数次,冲洗液全部转移到容量瓶中,再用水稀释至刻度即得。

许多化学试剂由于不纯和不易提纯,或在空气中不稳定(如易吸收水分)等原因,不能用直接法配制标准溶液,只有具备下列条件的化学试剂,才能用直接法配制:

(1) 在空气中稳定。如加热干燥时不分解,称量时不吸湿,不吸收空气中的  $\text{CO}_2$ ,不被空气氧化等。

(2) 纯度高(一般要求纯度在 99.9% 以上)。

(3) 组成应与化学式完全符合。若含结晶水时(如硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),其结晶水的含量也应与化学式符合。

凡是符合上述条件的物质,都能用来直接配制和作为标定标准溶液的物质,在分析化学上称该物质为“基准物质”或“基准试剂”。作为基准物质,最好具有较大的摩尔质量。摩尔质量越大,称取的量越多,称量的相对误差就可相应地减小。

### 2. 间接法

很多物质不符合基准物质的条件,如 NaOH,它很容易吸收空气中的  $\text{CO}_2$  和水分,因此称得的质量不能代表纯净 NaOH 的质量;盐酸(除恒沸溶液外)也很难知道其中的 HCl 的准确含量。对这类物质,应先按需要配成近似浓度的溶液,再用基准物质或另一种物质的标准溶液来确定它的准确浓度。这种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

操作过程称为“标定”。

### 三、标准溶液的标定

用直接法配制的溶液,通过计算即可得到准确浓度;而用间接法配制的溶液,其浓度需要进行标定。标定溶液浓度的方法有以下两种:

#### 1. 用基准物质进行标定

精密称取一定量的基准物质,溶解后用待测的标准溶液进行滴定。根据滴定所消耗的标准溶液的体积及称取的基准物质的质量,即可算出该溶液的准确浓度。大多数标准溶液是通过“标定”测定其准确浓度。

#### 2. 与标准溶液进行比较

准确吸取一定量的待标定溶液,用已知准确浓度的标准溶液滴定。根据两种溶液所消耗的体积及标准溶液的浓度可计算出待标定溶液的浓度。这种用标准溶液来测定待标定溶液准确浓度的操作过程称为“比较法”。比较法不及用基准物质标定法好。

标定时,无论采用哪种方法,一般规定要平行测定 3~4 次,并且相对平均偏差不大于 0.2%。标定好的标准溶液应妥善保管。对不稳定的溶液还要定期进行标定。例如,见光易分解的  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$  标准溶液应贮存在棕色瓶中,并放置暗处; $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  等不稳定的标准溶液放置 2~3 个月后,应重新标定。

## 第四节 滴定分析中的计算

在滴定分析中,要涉及一系列的计算问题,如标准溶液配制和浓度标定的计算、标准溶液和待测物质间关系的计算以及测定结果的计算等,现分别进行讨论。

### 一、滴定分析计算的依据

滴定分析就是用标准溶液(滴定剂 T)去滴定待测物质(B)溶液。按照化学计量关系相互作用的原理,在化学计量点,待测物质与标准溶液的物质的量必定相当。例如,对于任一滴定反应:



当滴定达到化学计量点时, $t$  mol T 恰好与  $b$  mol B 完全作用,有

$$n_{\text{T}} : n_{\text{B}} = t : b$$

则 
$$n_{\text{B}} = \frac{b}{t} n_{\text{T}} \quad \text{或} \quad n_{\text{T}} = \frac{t}{b} n_{\text{B}} \quad (3-4)$$

若待测物质的溶液体积为  $V_{\text{B}}$ ,浓度为  $c_{\text{B}}$ ,到达化学计量点时用去浓度为  $c_{\text{T}}$  的标准溶液的体积为  $V_{\text{T}}$ 。由式(3-1)和式(3-4)可得

$$c_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}} = \frac{b}{t} c_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}} \quad (3-5)$$

式(3-5)是两种溶液间相互作用达到化学计量点的计算式。同样,可写出固体物质与溶液间相互作用的计算式,即由式(3-1)、(3-2)和式(3-4)可得

$$m_B = \frac{b}{t} c_T \cdot V_T \cdot M_B \quad (3-6)$$

在滴定分析中,体积常以毫升(mL)为单位,此时要将体积换算为升(L)。

计算时的基本步骤如下:

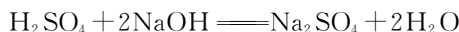
- (1) 写出并配平滴定反应的化学方程式;
- (2) 列出相关物质的物质的量计量关系式;
- (3) 根据已知数据或要计算的项目,用  $n=cV$  或  $n=m/M$  代入(注意体积单位的换算);
- (4) 移项得计算式,代入数据,计算出结果(注意有效数字的保留位数)。

## 二、滴定分析计算示例

### 1. 计算被测溶液浓度

**例 3-3** 用  $0.1043 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  标准溶液滴定  $25.00 \text{ mL}$   $\text{NaOH}$  溶液时,用去硫酸溶液  $24.21 \text{ mL}$ ,计算该  $\text{NaOH}$  溶液的浓度。

**解:** 该滴定反应式为

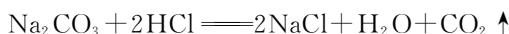


有关各物质之间的量的关系为

$$\begin{aligned} n_{\text{NaOH}} &= 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \\ \text{所以} \quad c_{\text{NaOH}} &= \frac{b}{t} \times \frac{c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{NaOH}}} \\ &= \frac{2}{1} \times \frac{0.1043 \times 24.21}{25.00} \\ &= 0.2020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

**例 3-4** 用  $0.2036 \text{ g}$  无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作基准物质,以甲基橙为指示剂,标定  $\text{HCl}$  溶液,用去  $\text{HCl}$  溶液  $36.06 \text{ mL}$ ,计算该  $\text{HCl}$  溶液的浓度。

**解:** 该标定反应式为



有关各物质之间的量的关系为

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} &= 2n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \\ \text{所以} \quad c_{\text{HCl}} &= \frac{b}{t} \times \frac{1000m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \\ &= \frac{2}{1} \times \frac{1000 \times 0.2036}{36.06 \times 106.0} \\ &= 0.1065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

### 2. 计算物质的质量

**例 3-5** 用容量瓶配制  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  重铬酸钾标准溶液  $500.00 \text{ mL}$ ,需称取固体重铬酸钾多少克?

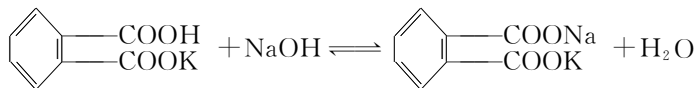
**解:** 已知  $c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 500.00 \text{ mL}$ ,则

$$\begin{aligned} m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} &= c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000} \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \\ &= 0.02 \times \frac{500.00}{1000} \times 294.2 \\ &= 2.942 \text{ g} \end{aligned}$$



**例 3-6** 标定  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液时,希望滴定时用去 NaOH 滴定液  $20 \sim 25 \text{ mL}$ ,应称取邻苯二甲酸氢钾基准物质多少克?

**解:**该标定反应式为



有关各物质之间的量的关系为

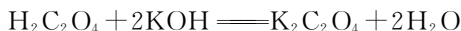
$$\begin{aligned} n_{\text{NaOH}} &= n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \\ \text{所以} \quad m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= \frac{b}{t} \times \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{1000} \\ &= \frac{1}{1} \times \frac{0.10 \times 20 \times 204}{1000} = 0.41 \text{ g} \\ m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= \frac{1}{1} \times \frac{0.10 \times 25 \times 204}{1000} = 0.51 \text{ g} \end{aligned}$$

即应称取邻苯二甲酸氢钾基准物质  $0.41 \sim 0.51 \text{ g}$ 。

### 3. 估计消耗标准溶液的体积

**例 3-7** 称取  $0.3000 \text{ g}$  草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶于适量水后,用 KOH 溶液( $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )滴定至终点,问大约消耗此溶液多少毫升?

**解:**该滴定反应为



有关各物质之间的量的关系为

$$\begin{aligned} n_{\text{KOH}} &= 2n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \\ \text{所以} \quad V_{\text{KOH}} &= \frac{t}{b} \cdot \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times 1000}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times c_{\text{KOH}}} \\ &= \frac{2}{1} \times \frac{0.3000 \times 1000}{126.1 \times 0.2} \\ &= 23.79 \text{ mL} \approx 24 \text{ mL} \end{aligned}$$

即大约消耗 KOH 溶液  $24 \text{ mL}$ 。

### 4. 物质的量浓度和滴定度的相互换算

滴定度是每毫升标准溶液相当于待测物质的质量。标准溶液与被测物质反应为



反应物之间的量的关系为  $n_{\text{T}} = \frac{t}{b} n_{\text{B}}$

各物质的量可表示为  $n_{\text{T}} = c_{\text{T}} V_{\text{T}}$ ,  $n_{\text{B}} = m_{\text{B}} \times \frac{1000}{M_{\text{B}}}$

所以  $c_{\text{T}} V_{\text{T}} = \frac{t}{b} \times m_{\text{B}} \times \frac{1000}{M_{\text{B}}}$

当  $V_{\text{T}} = 1.00 \text{ mL}$  时,  $m_{\text{B}} = T_{\text{B/T}}$ , 则

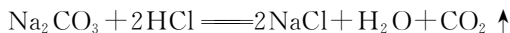
$$c_{\text{T}} = \frac{t}{b} \times T_{\text{B/T}} \times \frac{1000}{M_{\text{B}}} \quad (3-7)$$

$$T_{\text{B/T}} = \frac{b}{t} \times c_{\text{T}} \times \frac{M_{\text{B}}}{1000} \quad (3-7a)$$

式中,  $T_{\text{B/T}}$  为滴定度。

**例 3-8** 计算  $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  溶液对  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的滴定度(以甲基橙为指示剂)。

**解:** 有关反应式为



有关各物质之间的量的关系为

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2} n_{\text{HCl}}$$

所以

$$\begin{aligned} T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}} &= \frac{b}{t} \times c_T \times \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1000} \\ &= \frac{1}{2} \times 0.2500 \times \frac{106.0}{1000} \\ &= 0.01325 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

### 5. 计算待测物质的含量

设  $m_s$  为样品质量(g),  $m_B$  为样品中待测组分 B 的质量(g), 待测组分的百分含量为  $\omega_B$ , 即

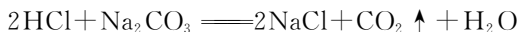
$$\begin{aligned} \omega_B &= \frac{m_B}{m_s} \times 100\% \\ m_B &= \frac{b}{t} \times c_T \times \frac{M_B}{1000} V_T \\ \omega_B &= \frac{\frac{b}{t} \times c_T \times \frac{M_B}{1000}}{m_s} \times 100\% V_T \end{aligned} \quad (3-8)$$

若标准溶液浓度用滴定度  $T_{B/T}$  ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 表示时, 则

$$\omega_B = \frac{V_T \times T_{B/T}}{m_s} \times 100\% \quad (3-9)$$

**例 3-9** 称取  $0.1862 \text{ g}$  含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的试样(杂质不参与反应), 溶解后以甲基橙为指示剂, 用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸标准溶液滴定, 终点时消耗盐酸标准溶液  $33.19 \text{ mL}$ , 则试样中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的百分含量为多少?

**解:** 该滴定反应式为



有关各物质之间的量的关系为

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2} n_{\text{HCl}}$$

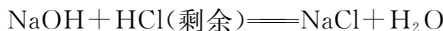
所以

$$\begin{aligned} \omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= \frac{\frac{b}{t} c_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000} \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{1}{2} \times 0.1000 \times \frac{33.19}{1000} \times 106.0}{0.1862} \times 100\% \\ &= 94.47\% \end{aligned}$$

即试样中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的百分含量为  $94.47\%$ 。

**例 3-10** 称取  $\text{CaCO}_3$  试样  $0.2501 \text{ g}$ , 用  $0.2602 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸标准溶液  $25.00 \text{ mL}$  溶液, 回滴过量的酸用去  $0.2450 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  标准溶液  $6.50 \text{ mL}$ , 求试样中  $\text{CaCO}_3$  的百分含量。

解: 两步滴定反应式分别为



有关各物质之间的量的关系为

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{1}{2}(n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}})$$

所以

$$\begin{aligned} w_{\text{CaCO}_3} &= \frac{\frac{b}{t} [c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}(\text{过量}) - c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}(\text{剩余})] \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{1000}}{m_s} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{b}{t} (c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}) \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{1000}}{m_s} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{1}{2} \times (0.2602 \times 25.00 - 0.2450 \times 6.50) \times \frac{100.09}{1000}}{0.2501} \times 100\% \\ &= 98.30\% \end{aligned}$$

即试样中  $\text{CaCO}_3$  的百分含量为 98.30%。

## 习 题

3-1 作为基准物质应具备哪些条件?

3-2 标准溶液的准确浓度可由哪些方法得到?

3-3 滴定分析过程中, 通过哪些仪器可得到哪些数据?

3-4 滴定分析中有哪些滴定方式?

3-5 已知浓硝酸的相对密度为 1.42, 含  $\text{HNO}_3$  约为 70%, 求其浓度。如欲配制 1.00 L  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  溶液, 应取这种浓硝酸多少 mL?

3-6 若  $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.006452 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 则重铬酸钾标准溶液的浓度为多少?

3-7 用 25.00 mL  $\text{KMnO}_4$  溶液能氧化一定质量的  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 而同样质量的  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  又恰能被 28.20 mL  $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  标准溶液中和, 计算  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度。

3-8 标定  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KMnO}_4$  溶液时, 希望消耗 22~27 mL 的  $\text{KMnO}_4$  溶液, 应称取  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  多少克?

3-9 称取含铁试样 0.3071 g, 经处理为  $\text{Fe}^{2+}$  后, 用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液 ( $0.02032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 滴定, 终点时用去 20.42 mL, 分别以  $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  计算试样中铁的含量。

3-10 称取 1.292 g 基准碳酸钠, 定容至 250 mL。取 25.00 mL 用盐酸标准溶液滴定, 终点时消耗 22.31 mL 盐酸标准溶液。该盐酸标准溶液的浓度为多少?