

第三章 分析化学实验基础知识

3.1 试样的采集、分解和制备

分析化学实验的结果能否为生产、科研提供可靠的分析数据，直接取决于试样有无代表性，要从大量的被测物质中采取能代表整批物质的小样，必须掌握适当的技术，遵守一定的规则，必须采用合理的采样及制备试样的方法。

3.1.1 试样的采集和制备

1. 土壤样品的采集和制备

(1) 污染土壤样品的采集

① 采样点的布设。由于土壤本身分布不均匀，应多点采样并均匀混合成为具有代表性土壤样品。在同一采样分析单位里，如面积不太大，在 1000~1500 平方米以内，可在不同方位上选择 5~10 个具有代表性的采样点，点的分布应尽量照顾土壤的全面情况，不可太集中，也不能选在采样区的边或某特殊的点（如堆肥旁）等。

② 采样的深度。如果只是一般了解土壤污染情况，采样深度只需取 15 厘米左右的耕层土壤和耕层以下 15~20 厘米的土样，如果要了解土壤污染深度，则应按土壤剖面层分层取样。

③ 采样量。由于测定所需的土样是多点混合而成的，取样量往往较大，而实际供分析的土样不需要太多。具体需要量视分析项目而定，一般要求 1 公斤。因此，对多点采集的土壤，可反复按四分法缩分，最后留下所需的土样量。

(2) 土壤本底值测定的样品采集

样点选择应包括主要类型土壤，并远离污染源，同一类型土壤应有 3~5 个以上的采样点。其次，要注意与污染土壤采样不同之处是同一点并不强调采集多点混合样，而是选取植物发育典型、具代表性的土壤样品。采集深度为一米以内的表土和心土。

(3) 土壤样品的制备

① 土样的风干。除了测定挥发性的酚、氰化物等不稳定组分需要用新鲜土样外，多数项目的样品需经风干，风干后的样品容易混合均匀。风干的方法是将采得的土样全部倒在塑料薄膜上，压碎土块，除去植物根、茎、叶等杂物，铺成薄层，在室温下经常翻动，充分风干。要防止阳光直射和灰尘落入。

② 磨碎与过筛。风干后的土样，用有机玻璃棒碾碎后，通过 2 mm 孔径尼龙筛，以除去砂砾和生物残体。筛下样品反复按四份法缩分，留下足够供分析用的数量，再用玛瑙研钵磨细，通过 100 目尼龙筛，混匀装瓶备用。制备样品时，必须避免样品受污染。

2. 生物样品的采集与制备

(1) 植物样品的采集和制备

① 采样的一般原则

代表性：选择一定数量的能代表大多数情况的植物株作为样品。采集时，不要选择田埂、地边及离田埂地边 2 m 范围以内的样品。

典型性：采样部位要能反应所要了解的情况，不能将植株各部位任意混合。

适时性：根据研究需要，在植物不同生长发育阶段，定期采样，以便了解污染物的影响情况。

② 采样量

将样品处理后能满足分析之用。一般要求样品干重 1 kg，如用新鲜样品，以含水 80%~90%计，则需 5 kg。

③ 采样方法

常以梅花形布点或在小区平行前进以交叉间隔方式布点，采 5~10 个试样混合成一个代表样品，按要求采集植株的根、茎、叶、果等不同部位。采集根部时，尽量保持根部的完整。用清水洗四次，不准浸泡，洗后用纱布擦干，水生植物应全株采集。

④ 样品制备的方法

新鲜样品的制备：

测定植物中易变化的酚、氰、亚硝酸等污染物，以及瓜果蔬菜样品，宜用鲜样分析。其制备方法：样品经洗净擦干，切碎混匀后，称取 100 g 放入电动捣碎机的捣碎杯中，加同量蒸馏水，打碎 1~2 分钟，使成浆状。含纤维较多的样品，可用不锈钢刀或剪刀切成小碎块混匀供分析用。

风干样品的制备：

干样分析的样品，应尽快洗净风干或放在 40~60℃ 鼓风干燥箱中烘干，以免发霉腐烂。样品干燥后，去除灰尘杂物，将其剪碎，电动磨碎机粉碎和过筛（通过 1 mm 或 0.25 mm 的筛孔），处理后的样品储存在磨口玻璃广口瓶中备用。

(2) 动物样品的收集和制备

① 血液：用注射器抽一定量血液，有时加入抗凝剂（如二溴酸盐），摇匀后即可。

② 毛发：采样后，用中性洗涤剂处理，去离子水冲洗，再用乙醚或丙酮等洗涤，在室温下充分干燥后装瓶备用。

③ 肉类：将待测部分放在搅拌器搅拌均匀，然后取一定的匀浆作为分析用。若测定有机污染物，样品要磨碎，并用有机溶剂浸取；若分析无机物，则样品需进行灰化，并溶解无机残渣，供分析用。

3. 其他固体试样的采集与制备

对地质样品以及矿样可采取多点、多层次的方法取样，即根据试样分布面积的大小，按一定距离和不同的地层深度采取。磨碎后，按四分法缩分，直到所需的量。

对制成的产品或商品，可按不同批号分别进行，对同一批号的产品，采样次数可按下式决定：

$$S = \sqrt{\frac{N}{2}} \quad (3-1)$$

式中，N 代表被测物的数目（件、袋、包、箱等），取好后，充分混匀即可。

对金属片或丝状试样，剪一部分即可进行分析。但对钢锭和铸铁，由于表面与内部的凝固时间不同，铁和杂质的凝固温度也不一样，表面和内部组成是不很均匀的，应用钢钻钻取不同部位深度的碎屑混合。

4. 水样的采集与制备

水样比较均匀，在不同深度分别取样即可，粘稠或含有固体的悬浮液或非均匀液体，应充分搅匀，以保证所取样品具有代表性。

采集水管中或有泵水井中的水样时，取样前需将水龙头或泵打开，先放 10~15 min 的水后再取样。采取池、江、河中的水样，因视其宽度和深度采用不同的方法采集，对于宽度窄、水浅的水域，可用单点布设法，采表层水分析即可。对宽度大，水深的水域，可用断面布设法，采表层水、中层水和底层水供分析用。但对静止的水域，应采不同深度的水样进行分析。采样的方法是干净的空瓶盖上塞子，塞子上系一根绳，瓶底系一铁砣或石头，沉入离水面一定深处，然后拉绳拔塞让水灌满瓶后取出。

5. 气体样品的采集

(1) 采样方法

① 抽气法

吸收液法：主要吸收气态和蒸气态物质。常用的吸收液有：水、水溶液、有机溶剂。吸收液的选择依据被测物质的性质及所用分析方法而定。但是，吸收液必须与被测物质发生的作用快，吸收率高，同时便于以后分析步骤的操作。

固体吸附剂法：有颗粒状吸附剂和纤维状吸附剂两种。前者有硅胶、素陶瓷等，后者有滤纸、滤膜、脱脂棉、玻璃棉等。吸附作用主要是物理性阻留，用于采集气溶胶。硅胶常用的是粗孔及中孔硅胶，这两种硅胶均有物理和化学吸附作用。素陶瓷需用酸或碱除去杂质，并在 110~120℃ 烘干，由于素陶瓷并非多孔性物质，仅能在粗糙表面上吸附，所以采样后洗脱比较容易。采用的滤纸及滤膜要求质密而均匀，否则采样效率降低。

② 真空瓶法

当气体中被测物质浓度较高，或测定方法的灵敏度较高，或当被测物质不易被吸收液吸收，而且用固体吸附剂采样有困难时，可用此方法采样。将不大于 1L 的具有活塞的玻璃瓶抽空，在采样地点打开活塞，被测空气立即充满瓶中，然后往瓶中加入吸收液，使其有较长的接触时间以利吸收被测物质，然后进行化学测定。

③ 置换法

采取小量空气样品时，将采样器（如采样瓶、采样管）连接在一抽气泵上，使之通过比采样器体积大 6~10 倍的空气，以便将采样器中原有的空气完全置换出来。也可将不与被测物质起反应的液体如水、食盐水注满采样器，采样时放掉液体、被测空气即充满采样器中。

④ 静电沉降法

此法常用于气溶胶状物质的采样。空气样品通过 12000~20000 伏电压的电场，在电场中气体分子电离所产生的离子附着在气溶胶粒子上，使粒子附带电荷，此带电荷的粒子在电场的作用下就沉降到收集电极上，将收集电极表面沉降的物质洗下，即可进行分析。此法采样效率高、速度快，但在有易爆炸性气体、蒸气或粉尘存在时不能使用。

(2) 采样原则

① 采样效率。在采样过程中，要得到高的采样效率，必须采用合适的收集器及吸附剂，确定适当的抽气速度，以保证空气中的被测物质能完全地进入收集器中，被吸收或阻留下来，同时又便于下一步的分离测定。

② 采样点的选择。根据测定的目的选择采样点，同时应考虑到工艺流程，生产情况，被测物质的理化性质和排放情况，以及当时的气象条件等因素。

每一个采样点必须同时平行采集两个样品，测定结果之差不得超过 20%，记录采样时的温度和压力。

如果生产过程是连续性的，可分别在几个不同地点，不同时间进行采样。如果生产是间断性的，可在被测物质产生前、产生后以及产生的当时，分别测定。

3.1.2 试样的分解

根据分解试样时所用的试剂不同，分解方法可分别为湿法和干法。湿法是用酸、碱或盐的溶液来分解试样，干法则用固体的盐、碱来熔融或烧结分解试样。

1. 酸法分解

由于酸较易提纯，过量的酸，除磷酸外，也较易除去。分解时，不引进除氢离子以外的阳离子，并具有操作简单，使用温度低，对容器腐蚀性小等优点，应用较广。酸分解法的缺点是对某些矿物的分解能力较差，某些元素可能会挥发损失。

(1) 盐酸

浓盐酸的沸点为 108℃，故溶解温度最好低于 80℃，否则，因盐酸蒸发太快，试样分解不完全。

① 易溶于盐酸的元素或化合物是：Fe、Co、Ni、Cr、Zn；普通钢铁、高铬铁、多数金属氧化物（如 MnO_2 、 $2PbO \cdot PbO_2$ 、 Fe_2O_3 等）、过氧化物、氢氧化物、硫化物、碳酸盐、磷酸盐、硼酸盐等。

② 不溶于盐酸的物质包括灼烧过的 Al、Be、Cr、Fe、Ti、Zr 和 Th 的氧化物， SnO_2 、 Sb_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 ，磷酸锆，独居石，磷钇矿，铈、钡和铅的硫酸盐，尖晶石，黄铁矿；汞和某些金属的硫化物，铬铁矿，铈和钽矿石和各种钍和铀的矿石。

③ As (III)，Sb (III)，Ge (IV) 和 Se (IV)，Hg (II)，Sn (IV)，Re (VIII) 容易从盐酸溶液中（特别是加热时）挥发失去。在加热溶液时，试样中的其他挥发性酸，诸如 HBr，HI， HNO_3 ， H_3BO_3 和 SO_3 当然也会失去。

(2) 硝酸

① 易溶于硝酸的元素和化合物是除金和铂系金属及易被硝酸钝化以外的金属、晶质铀矿(UO_2)和钍石(ThO_2)、铅矿，几乎所有铀的原生矿物及其碳酸盐、磷酸盐、钒酸盐、硫酸盐。

② 硝酸不宜分解氧化物以及元素 Se，Te，As。很多金属浸入硝酸时形成不溶的氧化物保护层，因而不被溶解，这些金属包括 Al，Be，Cr，Ga，In，Nb，Ta，Th，Ti，Zr 和 Hf。Ca，Mg，Fe 能溶于较稀的硝酸。

(3) 硫酸

① 浓硫酸可分解硫化物、砷化物、氟化物、磷酸盐、锑矿物、铀矿物、独居石、萤石等。还广泛用于氧化金属 Sb, As, Sn 和 Pb 的合金及各种冶金产品，但铅沉淀为 PbSO_4 。溶解完全后，能方便地借加热至冒烟的方法除去部分剩余的酸，但这样做将失去部分砷。硫酸还经常用于溶解氧化物、氢氧化物、碳酸盐。由于硫酸钙的溶解度低，所以硫酸不适于溶解钙为主要组分的那些物质。

② 硫酸的一个重要应用是除去挥发性酸，但 Hg (II), Se (IV) 和 Re (VII) 在某种程度上可能失去。磷酸、硼酸也能失去。

(4) 磷酸

磷酸可用来分解许多硅酸盐矿物、多数硫化物矿物、天然的稀土元素磷酸盐、四价铀和六价铀的混合氧化物。磷酸最重要的分析应用是测定铬铁矿，铁氧体和各种不溶于氢氟酸的硅酸盐中的二价铁。

尽管磷酸有很强的分解能力，但通常仅用于一些单项测定，而不适用于系统分析。磷酸与许多金属，甚至在较强的酸性溶液中，亦能形成难溶的盐，给分析带来许多不便。

(5) 高氯酸

温热或冷的稀高氯酸水溶液不具有氧化性。较浓的酸 (60%~72%) 虽然冷时没有氧化能力，热时却是强氧化剂。纯高氯酸是极其危险的氧化剂，放置时它将爆炸，因而决不能使用。操作高氯酸、水和诸如乙酸酐或浓硫酸等脱水剂的混合物应格外小心，每当高氯酸与性质不明的化合物混合时，也应极为小心，这是严格的规则。

热的浓高氯酸几乎与所有的金属 (除金和一些铂系金属外) 起反应，并将金属氧化为最高价态，只有铅和锰呈较低氧化态，即 Pb (II) 和 Mn (II)。但在此条件下，Cr 不被完全氧化为 Cr (VI)。若在溶液中加入氯化物可保证所有的铀都呈四价。高氯酸还可溶解硫化物矿、铬铁矿、磷灰石、三氧化二铬以及钢中夹杂碳化物。

(6) 氢氟酸

氢氟酸分解极其广泛地应用于分析天然或工业生产的硅酸盐，同时也适用于许多其他物质，如 Nb, Ta, Ti 和 Zr 的氧化物、Nb 和 Ta 的矿石或含硅量低的矿石。另外，含钨铌钢、硅钢、稀土、铀等矿物也均易用氢氟酸分解。

许多矿物，包括石英、绿柱石、锆石、铬铁矿、黄玉、锡石、刚玉、黄铁矿、蓝晶石、十字石、黄铜矿、磁黄铁矿、红柱石、尖晶石、石墨、金红石、硅线石和某些电气石，用氢氟酸分解将遇到困难。

(7) 混合酸

混合酸常能起到取长补短的作用，有时还会得到新的、更强的溶解能力。

王水 (HNO_3 和 HCl 的体积比为 1 : 3)：可分解贵金属和辰砂、镉、汞、钙等多种硫化物，亦可分解铀的天然氧化物、沥青铀矿及许多其他的含稀土元素、钍、锆的衍生物，某些硅酸盐、矾矿物、彩铅铅矿、钼钙矿、大多数天然硫酸盐类矿物。

磷酸 — 硝酸：可分解铜和锌的硫化物和氧化物。

磷酸 — 硫酸：可分解许多氧化矿物，如铁矿石和一些对其他无机酸稳定的硅酸盐。

高氯酸 — 硫酸：适于分解铬尖石等很稳定的矿物。

高氯酸 — 盐酸 — 硫酸：可分解铁矿、镍矿、锰矿石。

氢氟酸 — 硝酸：可分解硅铁、硅酸盐及含钨、铌、钛等试样。

2. 熔融分解法

用酸或其他溶剂不能分解完全的试样，可用熔融的方法分解。此法就是将熔剂和试样相混后，于高温下，使试样转变为易溶于水或酸的化合物。熔融方法需要高温设备，且引进大量溶剂的阳离子和坩埚物质，这对有些测定是不利的。

(1) 熔剂分类

- ① 碱性熔剂：如碱金属碳酸盐及其混合物、硼酸盐，氢氧化物等。
- ② 酸性熔剂：包括酸式硫酸盐、焦硫酸盐、氟氢化物、硼酐等。
- ③ 氧化性熔剂：如过氧化钠、碱金属碳酸盐与氧化剂混合物等。
- ④ 还原性熔剂：如氧化铅和含碳物质的混合物、碱金属和硫的混合物、碱金属硫化物和硫的混合物等。

(2) 选择熔剂的基本原则

一般说来，酸性试样采用碱性熔剂，碱性试样用酸性熔剂、氧化性试样采用还原性熔剂，还原性试样用氧化性熔剂，但也有例外。

(3) 常用熔剂简介

① 碳酸盐

通常用 Na_2CO_3 或 KNaCO_3 作熔剂来分解矿石试样，如分解钠长石，重晶石、铌钽矿、铁矿、锰矿等，熔融温度一般在 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ ，时间在 $10\sim 30\text{min}$ ，熔剂和试样的比例因不同的试样而有较大区别，如对铁矿或锰矿为 $1:1$ ，对硅酸盐约为 $5:1$ ，对一些难熔的物质如硅酸锆，釉和耐火材料等则要 $10\sim 20:1$ ，通常用铂坩埚。

碳酸盐熔融法的缺点是一些元素会挥发失去，汞和铊全部挥发，Se, As, 碘在很大程度上失去，氟、氯、溴损失较小。

② 过氧化钠

过氧化钠熔融常被用来溶解极难溶的金属和合金、铬矿以及其他难以分解的矿物，例如，钛铁矿、铌钽矿、绿柱石、锆石和电气石等。

此法的缺点是：过氧化钠不纯且不能进一步提纯，使一些坩埚材料常混入试样溶液中。为克服此缺点，可加 Na_2CO_3 或 NaOH 。 500°C 以下，可用铂坩埚， 600°C 以下可用锆和镍坩埚。可能采用的坩埚材料还有铁、银和刚玉。

③ 氢氧化钠（钾）

碱金属氢氧化物熔点较低（ 328°C ），熔融可在比碳酸盐低得多的温度下进行。对硅酸盐（如高岭土、耐火土、灰分、矿渣、玻璃等），特别是对铝硅酸盐熔融十分有效。此外，还可用来分解铅、钒、Nb、Ta 及硼矿物和许多氢化物、磷酸盐以及氟化物。

对氢氧化物熔融，镍坩埚（ 600°C ）和银坩埚（ 700°C ）优于其他坩埚。熔剂用量与试样量比为 $8\sim 10:1$ ，此法的缺点是熔剂易吸潮。因此，熔化时易发生喷溅现象。优点是快速，而且固化的熔融物容易溶解 F^- , Cl^- , Br^- , As, B 等也不会损失。

④ 焦硫酸钾（钠）

焦硫酸钾可用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 产品，也可用 KHSO_4 脱水而得。熔融时温度不应太高，持续的时间也不应太长。假如试样很难分解，最好不时冷却熔融物，并加数滴浓硫酸，尽管这样做不十分方便。

对 BeO , FeO , Cr_2O_3 , Mo_2O_3 , Tb_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 和稀土氧化物以及这些元素的非硅酸盐矿物，例如，钛铁矿、磁铁矿、铬铁矿、铌铁矿等，焦硫酸盐熔融特别

有效。铂和熔凝石英是进行这类熔融常用的坩埚材料，前者略被腐蚀，后者较好。熔剂与试样量的比为 15 : 1。

焦硫酸盐熔融不适于许多硅酸盐，此外，锡石、锆石和磷酸锆也难以分解。焦硫酸盐熔融的应用范围，由于许多元素的挥发损失而受到限制。

3. 溶解和分解过程中的误差来源

(1) 以飞沫形式和挥发引起的损失

当溶解伴有气体释出或者溶解是在沸点的温度下进行，总有少量溶液损失，即气泡在破裂时以飞沫的形式带出，盖上表面皿，可大大减小损失。熔融分解或溶液蒸发时盐类沿坩埚壁蠕升是误差的另一来源，尽可能均匀地、最好在油浴或砂浴上加热坩埚，或者有时采用不同材料的坩埚可以避免出现这种现象。

在无机物质溶解时，除了卤化氢、二氧化硫等容易挥发的酸和酸酐以外，许多其他化合物也可能失去。属于形成挥发性化合物的元素有 As, Sb, Sn, Se, Hg, Ge, B, Os, Ru 和形成氢化物的 C, P, Si 以及 Cr。挥发作用引起的损失能有许多办法防止。在某些情况下，在带回流冷凝管的烧瓶中进行反应即可达到目的。试样熔融分解时，由于反应温度高，挥发损失的可能性大为增加，但只要在坩埚上加盖便可大大减少这种损失。

(2) 吸附引起的损失

在绝大多数情况下，溶质损失的相对量随浓度的减少而增加。在所有吸附过程中，吸附表面的性质起着决定性作用。不同的容器，其吸附作用显著不同，而且吸附顺序随不同物质而异。

容器彻底清洗能显著减弱吸附作用。除去玻璃表面的油脂，则表面吸附大为减少。在许多情况下，将溶液酸化足以防止无机阳离子吸附在玻璃或石英上。一般说来，阴离子吸附的程度较小，因此，对那些强烈被吸附的离子可加配位体使其生成阴离子而减小吸附。

(3) 泡沫的消除

在蒸发液体或湿法氧化分解试样，特别是生物试样时，有时会遇到起沫的问题。要解决这个问题，可将试样在浓硝酸中静置过夜，有时在湿法化学分解之前，在 300~400℃ 下将有机物质预先灰化对消除泡沫十分有效。防止起沫的更常用方法是加入化学添加剂，如脂族醇，有时也可用硅酮油。

(4) 空白值

在使用溶剂和熔剂时，必须考虑到会有较大空白值。虽然现在可以有高纯试剂，但是相对于试样，这些试剂用量较大。烧结技术也作为减少试剂需要量的一种手段，从而降低空白值。

不干净的器皿常是误差的主要来源。例如，坩埚留有以前测定的，已熔融或已成合金的残渣，在随后分析工作中，后者可能释出。另外，试样与容器反应也会改变空白值。例如，硅酸盐、磷酸盐和氧化物容易与瓷舟和瓷坩埚的釉化合。由于这个原因，用石英坩埚较好，石英仅在高温下才与氧化物反应，对氧化物或硅酸盐残渣，铂坩埚也许最好。在大多数情况下，小心选择容器材料仍然能够消除空白值。

3.1.3. 各种容器材料的使用和维护

1. 玻璃

实验室玻璃器皿一般由某种硼硅酸玻璃生产，其他成份是元素 Na, K, Mg, Ca, Ba, Al, Fe, Ti, As 的氧化物。一般来说，玻璃对酸的稳定性好，只是氢氟酸和热磷酸明显产生腐蚀。玻璃器皿不应与碱溶液长时间接触，因其成分能大量溶解。

玻璃器皿一般用酸和碱溶液或去污剂清洗。用洗液或碱金属高锰酸钾盐溶液处理可以除去玻璃表面的油脂或其他有机物质。后者腐蚀玻璃要严重得多。若用洗液，则玻璃表面常牢固地吸附少量的铬。另外一种可供选择的洗涤液，其组成为等体积 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 6% 的过氧化氢。

2. 瓷

瓷的成分为 $\text{NaKO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 8.7 : 22$ ，也就是说瓷含有比玻璃高得多的 Al_2O_3 。一般情况，瓷表面涂有一层釉。釉的成分是 73% SiO_2 ，9% Al_2O_3 ，11% CaO 和 6% $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 。

瓷的化学稳定性优于实验室玻璃器皿，只有铝的损失量较大。由于瓷是一种硅酸盐，当然会受到碱、氢氟酸或磷酸热溶液较严重地腐蚀。瓷的主要优点是能在 1100°C 时使用，若不上釉，使用温度可高达 1300°C 。

3. 熔凝石英（透明石英）

对分析化学来说，由熔凝石英制成的器皿在有特殊要求的场合下使用。石英一般含约 99.8% 的 SiO_2 ，主要杂质是 Na_2O ， Al_2O_3 ， Fe_2O_3 ， MgO 和 TiO_2 ，此外还有铈。对氢氟酸、热磷酸和碱溶液以外的化学试剂有很好的稳定性。

熔凝石英的主要优点是良好的化学稳定性和热稳定性。此外，与玻璃和瓷相比，试样似乎仅由一种化合物即 SiO_2 所污染。其缺点是较玻璃容易损坏，而且释出大量的二氧化硅。

4. 金属

在制作分析器皿用的金属中，铂最为重要。除王水外，铂不与常用的酸（包括氢氟酸）作用，只是在极高温下被浓硫酸腐蚀。铂对熔融的碱金属碳酸盐、硼酸盐、氟化物、硝酸盐和硫酸盐有足够的稳定性。在用这些熔剂熔融时，仍应考虑到有零点几到数毫克的损失。过氧化钠在铂中熔融可在 500°C 以下进行。在有空气存在时，碱金属氢氧化物迅速腐蚀铂，采用惰性气氛可以防止。铂器皿切不可用于分解含硫化物的混合物。

铂皿与许多金属（这些金属与铂生成低熔点合金）一起加热而损坏，实际上应避免在铂皿中加热 Hg, Pb, Sn, Au, Cu, Si, Zn, Cd, As, Al, Bi 和 Fe，至少不能加热至高温。

当有机化合物炭化时，或者在用发光的本生灯火焰加热时，许多非金属。包括 S, Se, Te, P, As, Sb, B, C，特别是 C, S, P 也能损坏铂皿。

铂在空气中灼烧，少量以略具有挥发性的 PtO_2 失去，在高于 1200°C 长时间加热，损失十分显著。

在用熔融的碱金属氢氧化物或过氧化钠分解试样时，最好采用镍或铁坩埚，偶尔也采用银或锆坩埚。镍皿也适用于强碱溶液。

5. 石墨

石墨作为坩埚材料的最重要应用是测定金属中残留氧化物，因为在高温下，这些氧化物与石墨反应还原为 CO 和金属碳化物。但在多数情况下，石墨的这种性质是有害的。因此，石墨材料得不到广泛应用。如果温度保持在 600℃ 以下，石墨坩埚适用于氧化性碱熔融物，对硼砂熔融甚至可在高达 1000~1200℃ 下进行。

6. 塑料

聚乙烯对浓硝酸和冰乙酸以外的各种酸都是稳定的，但是它却为若干有机溶剂所浸蚀。塑料的缺点是只能在 60℃ 下使用，高于此温度就开始变软。聚丙烯可达 110℃。塑料的另一个缺点是对诸如溴、氨、硫化氢、水蒸气和硝酸等气体有明显的多孔性。

聚四氟乙烯对氟和液态碱金属以外的几乎所有无机和有机试剂不起反应。对气体表现出的多孔性也大为减少，而工作温度可达 250℃。缺点是在加工生产上有困难，而且其导热性小。

3.2 滴定分析法概述

滴定分析法和重量分析是定量化学分析的基本方法。相对于重量分析，滴定分析应用范围广，可测元素多。本章主要阐述滴定分析法的一般问题。

3.2.1 滴定分析方法的特点

1. 滴定分析的定义

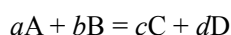
滴定分析法是将被测溶液置于锥形瓶（或烧杯）中，用已知准确浓度的试剂溶液（标准溶液），由滴定管滴加到被测溶液中，直到所加试剂与被测物质按化学计量定量反应为止，然后根据试剂溶液的浓度和用量，计算被测组分的含量。

2 滴定分析的特点

滴定分析法比起重量分析来操作简便、快速、易掌握且有足够的准确度。通常用于测定含量在 1% 以上的常量组分，有时也可以用于测量微量组分。测定的相对误差约为 2‰。由于滴定分析法可用于测定很多元素，所以该分析方法在化学分析中是用得最广也是最重要的一种分析方法。

按一定化学计量关系反应完全是滴定分析方法定量的保证。

若被测物质 A 与试剂 B 按下列方程式进行化学反应



则它的化学计量关系是

$$n_A = \frac{a}{b} n_B \quad \text{或} \quad n_B = \frac{b}{a} n_A \quad (3-2)$$

即 A 与 B 反应的摩尔比为 a : b。式中 n_A 为物质 A 的物质的量 (mol)， n_B 为试剂 B 的物质的量 (mol)。上述关系式是滴定分析定量测定的依据。

滴定剂通常是指标准溶液，即已知准确浓度的溶液。但有时也可用被测溶液滴定标准溶液。当标准溶液与被测溶液的量之间恰好符合滴定反应式所表示的化学计量关系时，反应到达“化学计量点”。化学计量点通常借助指示剂的变色来确定，以便终止滴定，这个变色点称为滴定终点。滴定终点与化学计量点往往不一致，由此而引起的分析误差称为终点误差。终点误差是滴定分析误差的主要来源之一，化学反应越完全，指示剂选择得越恰当，终点误差就越小。

3.2.2 滴定分析对化学反应的要求和滴定方式

1. 滴定分析对化学反应的要求

滴定分析法是以化学反应为基础的，选择分析方法和实验条件都要以此为出发点。适合滴定分析法的化学反应，应具备以下几个条件：

(1) 反应必须定量地完成

即反应按一定的反应方程式进行，具有确定的化学计量关系，并且进行得相当完全（通常要求达到 99.9% 以上），不存在副反应。这是定量计算的基础。

(2) 反应能够迅速地完成

整个滴定过程一定要在很短的时间内完成。对于速度较慢的反应，有时通过用加热或加入催化剂等方法来加快反应速度。

(3) 能有适当的方法确定反应的化学计量点

滴定时化学计量点的确定，通常有两种方法，一是利用指示剂，二是利用仪器。指示剂方法简单实用，最为常用；但有些情况，如很弱的酸或碱的滴定，用指示剂变色不灵敏，这时可用仪器如电位滴定的结果来确定终点。

2. 滴定分析的方式

(1) 直接滴定法

对于一些被测组分，如能同时满足上述 3 个条件的化学反应，都可以采用直接滴定法。这是滴定分析中所采用的主要方式。例如用 HCl 滴定 NaOH，用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定 Fe^{2+} 等。

往往有些化学反应不能同时满足滴定分析的三点要求，这时需选用下列几种方法之一进行滴定。滴定方式的拓展可大大扩展滴定分析的实际应用范围。

(2) 返滴定法

当遇到下列几种情况下，不能用直接滴定法。

第一，当试液中被测物质与滴定剂的反应慢，如 Al^{3+} 与 EDTA 的反应。或被测物质有水解作用时。

第二，用滴定剂直接滴定固体试样时，反应不能立即完成。如 HCl 滴定固体 $CaCO_3$ 。

第三，某些反应没有合适的指示剂或被测物质对指示剂有封闭作用时，如在酸性溶液中用 $AgNO_3$ 滴定 Cl^- 缺乏合适的指示剂。

第四，测定某种气态样品时，无法直接滴定。

对上述这些问题，通常都采用返滴定法。

返滴定法就是先准确地加入一定量过量的标准溶液，使其与试液中的被测物质进行反应，待反应完成后，再用滴定剂滴定剩余的标准溶液。

例如，对于上述 Al^{3+} 的滴定，先加入已知过量的 EDTA 标准溶液，加热使 Al^{3+} 与 EDTA 反应完全，剩余的 EDTA 则利用 Zn^{2+} 或 Pb^{2+} 标准溶液滴定；对于固体 CaCO_3 的滴定，先加入已知过量的 HCl 标准溶液，待反应完成后，可用标准 NaOH 溶液滴定剩余的 HCl；对于酸性溶液中 Cl^- 的滴定，可先加入已知过量的 AgNO_3 标准溶液使 Cl^- 沉淀完全后，再以三价铁盐作指示剂，用 NH_4SCN 标准溶液返滴定过量的 Ag^+ ，出现 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 淡红色即为终点。对气态样品，如 NH_3 的测定，可采用 HCl 吸收的方法将 NH_3 吸入其中，然后再用 NaOH 标准溶液滴定过量部分的 HCl。

(3) 置换滴定法

有些物质不能直接滴定时，可先用适当的试剂与被测物质起反应，置换出一定量能被滴定的物质来，然后再用适当的滴定剂进行滴定。这种滴定方法称为置换滴定法。例如不能用重铬酸钾直接滴定硫代硫酸钠，这是因为在酸性溶液中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可将 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 或 SO_4^{2-} 等混合物，没有一定的计量关系。但碘却是能与硫代硫酸钠定量反应的试剂。因此，如果在酸性重铬酸钾溶液中加入过量的碘化钾，用重铬酸钾置换出一定量的碘，然后用硫代硫酸钠溶液直接滴定碘，计量关系便非常好。实际工作中，就是用这种方法以重铬酸钾标定硫代硫酸钠标准溶液浓度的。又如用 EDTA 直接滴定 Ag^+ 误差较大，但利用 Ag^+ 能置换镍氰化物中的 Ni^{2+} 的特性，可准确测定 Ag^+ 。

(4) 间接滴定法

不能与滴定剂直接反应的物质，有时可以通过另外的化学反应间接测定。

例如 Ca^{2+} 在溶液中没有可变价态，不能直接用氧化还原法滴定。高锰酸钾法测定钙就只能采用间接滴定法。即先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ，过滤洗涤后用 H_2SO_4 溶解，再用 KMnO_4 标准溶液滴定与 Ca^{2+} 结合的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，便可间接测定钙的含量。

显然，由于返滴定法、置换滴定法、间接滴定法的应用，大大扩展了滴定分析的应用范围。

3.2.3 溶液浓度和标准溶液

1. 溶液浓度的表示法

在分析工作中，许多实验研究工作都涉及到溶液或试剂的浓度。在分析化学中所用的溶液，大体可以分为两类。一类是要求相当准确的浓度（如在化学分析工作中是指有 4 位有效数字）的溶液；另一类是对浓度的准确度要求不高的溶液，常用的掩蔽剂、沉淀剂、指示剂、缓冲溶液等，通常只需要一位有效数字，如 5% 硫脲、0.1% 甲基橙、 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 等。根据对准确度的不同要求，溶液浓度值的有效数字可以是不同的。

溶液的浓度是指在一定量的溶液或溶剂中，所含溶质的量。

在具体介绍浓度表示法之前，先根据 SI 单位制对常用的几个基本量作个交待。

质量 以 m 表示，单位为 kg。如 3.6 g 的 Na_2CO_3 ，即 $m=3.6 \text{ g}$ 。

物质的量 以 n 表示，单位为摩尔 (mol)。1 mol 物质的量所含的基本单元数与 0.012 kg 碳-12 的基本单元数相同 (阿佛加得罗常数 6.023×10^{23} 个)。基本单元可以是原子、分子、离子、电子或其他粒子，使用时应予以说明。

摩尔质量 用 M 表示，单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如 Na_2CO_3 的摩尔质量是 $106.0 \times 10^{-3} \text{kg}$ 。即 $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.0 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

n_A 代表 A 物质的量， $n_A = \frac{m_A}{M_A}$ 。例如对于 106.0g 的 Na_2CO_3 ，其 Na_2CO_3 的量则为

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{106.0 \times 10^{-3} \text{kg}}{106.0 \times 10^{-3} \text{kg/mol}} = 1.000 \text{mol}$$

溶液浓度的表示方法，可分为以下几种：

(1) 量浓度

每升溶液中所含溶质 B 的量，称为该溶质的量浓度，简称浓度。以 c 表示或以 $[\text{B}]$ 表示。

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

式中， n_B 是溶质 B 的物质的量， V 是混合溶液的体积。

法定计量单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，在分析化学中常用的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。例如 $c_{\text{HCl}} = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，表示 1 立方分米或 1 升溶液中所含 HCl 的量 $n_{\text{HCl}} = 0.1 \text{mol}$ 。过去习惯称该浓度为体积摩尔浓度。

(2) 质量摩尔浓度

1kg 溶剂中所含溶质的量，称为质量摩尔浓度。以 m 或 b 表示。

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (3-4)$$

式中， n_B 是溶质 B 的物质的量， m_A 为溶剂的质量。

单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。例如 $m_{\text{NaCl}} = 0.01000 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，表示 1kg 水中所含 NaCl 的量 $n_{\text{NaCl}} = 0.01000 \text{mol}$ 。

(3) 质量分数

单位质量的溶液中所含溶质的质量，或者说溶液中某一组分的质量占各组分质量之和的分数。以 w 表示。

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (3-5)$$

式中， m_B 为溶质 B 的质量， m 为溶液的质量。

单位可以是 %、 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 等。若写成 $x\% (m/m)$ 即表示 100 g 溶液中含有溶质 $x\text{g}$ 。

(m/m) 表示溶质和溶液都用质量单位。市售的酸、碱通常大多数用这种方法表示。如 36% 的盐酸，是指在每 100 g 的盐酸溶液中含有 36 g HCl 和 64 g 水，即 $w = 36\%$ 。

当浓度很稀时，如工业废水中 Pb^{2+} 的浓度为 0.0005%，则表示成 $5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 即可。若浓度再小 1000 倍，还可用 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 表示。

(4) 体积分数

单位体积溶液中所含溶质的体积，或者说溶液中各组分的体积比。以 φ 表示。

用体积分数表示溶液浓度，其含义是严格而且明确的，它指的是溶质与溶液体积之比，而不是与溶剂体积之比。

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (3-6)$$

式中， V_B 为物质 B 的体积， V 为溶液的体积。

例如，100 mL 医用酒精中含有 75 mL 乙醇和 25 mL 水，则 φ_B 为 0.75。

(5) 质量浓度

单位体积溶液中所含溶质的质量，以 ρ 表示。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (3-7)$$

式中， m_B 为物质 B 的质量， V 为溶液的体积。

单位为 $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 或 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。例如 $25.06 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液，是指 1L 溶液中含有 Na_2CO_3 25.06 g。若须配制此溶液，则称取 25.06 g Na_2CO_3 ，溶于水后稀释至 1L。即 $\rho_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 25.06 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当浓度很稀时，可采用 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ， $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 表示。

上述几种溶液浓度的表达形式，是国际标准和我国国家标准中所给出的，有其专门的量的名称和符合，而且都有严格的国际公认的定义。滴定度虽不是国际标准单位，但在实际工作中，方便实用。

(6) 滴定度

每毫升标准溶液相当于被测物质的克数，以 T 表示。

$$T_{A/B} = \frac{m}{V} \quad (3-8)$$

式中， $T_{A/B}$ 为标准溶液 A 对被测定物质 B 的滴定度； m 为被测物质 B 的质量， V 为标准溶液的体积。单位为 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。例如用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容量法测定铁时，若每毫升 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液可滴定 0.05000 g 铁，则此 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的滴定度是 $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 0.05000 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

这种浓度表示法常用于生产单位的例行分析，可简化计算。

若采用固定试样称量，滴定度还可以直接表示被测物质的质量分数。例如 $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 1.00 \text{ \%} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，表示称取固定试样的质量为某一定值时，1mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液相当于试样中

铁的质量分数为 1.00%。

2. 标准溶液

(1) 标准溶液的制备

标准溶液是指已知准确浓度的溶液。在滴定分析法中，不论采用哪一种滴定方法，都离不开标准溶液，否则无法计算分析结果。其配制方法有直接法和标定法两种。

① 直接法

准确称取一定量基准物质，溶解后定量转入容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。根据称取物质的质量和容量瓶的体积，计算出该溶液的准确浓度。例如，称取 2.9418 g 基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，用水溶解后，置于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，即得 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的量浓度 $c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

② 标定法

很多试剂不符合基准物质的条件，不能直接配成标准溶液，这时可采用标定法。先将该物质配成一种近似于所需浓度的溶液，然后用基准物质（或已知准确浓度的另一种溶液）来标定它的准确浓度。例如固体 NaOH 的纯度不高，且易吸附空气中的 CO_2 和水分，欲配制量浓度 c_{NaOH} 为 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液时，就不能直接配制，而是先将 NaOH 配制成浓度大约为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液，然后称取一定量的基准物质如邻苯二甲酸氢钾对其进行标定，或者用已知准确浓度的 HCl 标准溶液来进行标定，从而求出 NaOH 溶液的准确浓度。

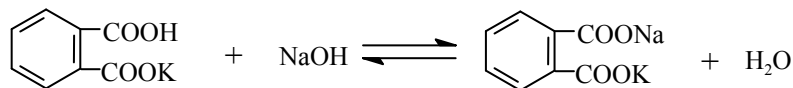
在实际工作中，有时选用与被测试样组成相似的“标准试样”来标定标准溶液，以消除共存元素的影响，提高标定的准确度。

用基准物质或标准试样来校正所配制标准溶液浓度的过程叫做标定。用基准物质来进行标定时，可采用下列两种方式：

① 称量法

准确称取一定量的基准物质（当用待标定溶液滴定时，消耗该溶液 25 mL 左右），溶于适量水中，用待标定溶液滴定。例如，常用于标定 NaOH 溶液的基准物质是邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）。由于邻苯二甲酸氢钾摩尔质量较大即 $204.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，欲标定量浓度 c_{NaOH} 为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液，可准确称取 $0.4\sim 0.6 \text{ g}$ 邻苯二甲酸氢钾三份，分别放入 250 mL 锥形瓶中，加 $20\sim 30 \text{ mL}$ 热水溶解后，加入 5 滴 0.5% 酚酞指示剂，用 NaOH 溶液滴定至溶液呈现微红色即为终点。根据所消耗的 NaOH 溶液体积便可算出 NaOH 溶液的准确浓度。作为一个具体的例子，若称取 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.5105 g ，用 NaOH 滴定时消耗体积为 25.00 mL ，则 NaOH 溶液的准确浓度可如下算出。

此滴定所依据的反应式为：



故

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}$$

已知 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的摩尔质量为 $204.2 \text{ mg}\cdot\text{mmol}^{-1}$ 。

则

$$n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}} = \frac{0.5105 \times 1000}{204.2} = 2.500(\text{mmol})$$

也就是

$$n_{\text{NaOH}} = 2.500 \text{ mmol}$$

于是得

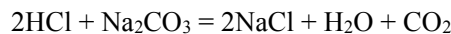
$$c_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{2.500}{25.00} = 0.1000 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

② 移液管法

准确称取一定量的基准物质，在容量瓶中配成一定体积的溶液，标定前，先用移液管移取 $1/n$ 整分（例如，用 25 mL 移液管从 250 mL 容量瓶中每份移取 $1/10$ ），分别用待标定的溶液滴定。作为一个具体例子，用基准物质无水碳酸钠标定盐酸浓度时便时常采用此法。首先准确称取无水碳酸钠 1.2~1.5 g，置于 250 mL 烧杯中，加水溶解后，定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀备用。然后用移液管移取 25.00 mL（即每份移取其 $1/10$ ）上述碳酸钠标准溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 1 滴甲基橙指示剂，用 HCl 溶液滴定至溶液刚好由黄色变为橙色即为终点。记下所消耗的 HCl 溶液的体积，由此计算出 HCl 溶液的准确浓度。

若称取无水碳酸钠 1.3250 g，消耗 HCl 体积为 25.00 mL，则 HCl 溶液的准确浓度可由下面式子算出。

此滴定所依据的反应式为



故

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

已知碳酸钠的摩尔质量为 $105.99 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 。

则

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{1.3250}{105.99} \times 1000 = 12.50(\text{mmol})$$

从而得

$$n_{\text{HCl}} = 2 \times 12.50 = 25.00(\text{mmol})$$

每份溶液消耗 HCl 的量为：

$$25.00/10=2.500 \text{ (mmol)}$$

则 HCl 的量浓度

$$c_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{2.500 \text{ mmol}}{25.00 \text{ mL}} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

这种方法的优点在于一次称取较多的基准物质，可作几次平行测定，既可节省称量时间，又可降低称量相对误差。值得注意的是，为了保证移液管移取部分的准确度，必须进行容量瓶与移液管的相对校准。

这两种方式不仅适用于标准溶液的标定，而且对于试样中组分的测定，同样适用。

在配制和标定标准溶液时，必须注意尽可能地降低操作中的误差，其中最重要的有：

(1) 试样重量不能太小，以保证分析结果的准确度。一般分析天平的称量误差为 $\pm 0.0002 \text{ g}$ ，因此试样称量必须大于 0.2000 g 。而滴定管读数常有 $\pm 0.02 \text{ mL}$ 的误差，所以消耗滴定剂的体积必须在 20 mL 以上。实际上经常使其消耗量取 25 mL 左右。

(2) 应用校准过的仪器。通常应将所使用的设备、量器如砝码、滴定管、容量瓶、移液管等作相对校准。

(3) 标定标准溶液与测定试样组分时的实验条件，应力求一致，以便抵消实验过程中的系统误差。例如，使用同一指示剂和用标准试样来标定标准溶液等。

此外，配制标准溶液时，浓度大小的选择也是很重要的。若标准溶液较浓，终点颜色的变化可能较明显。但标准溶液越浓，由1滴或半滴过量所造成的相对误差就越大，这是因为估计滴定管读数时的视差几乎是常数（50.00 mL 滴定管的读数视差约为 ± 0.02 mL）。所以为了保证测量时的相对误差不大于 $\pm 0.1\%$ ，所用标准溶液的体积一般不小于约20 mL，而又不得超过50 mL，否则会引起读数次数增多而增加视差机会。

另一方面，在确定标准溶液浓度大小时，还需考虑一次滴定所消耗的标准溶液的量要适中。关于标准溶液需要量的多少，不仅决定它本身的浓度，也与试样中待测组分含量的多少有关。若待测定组分含量较低，使用的标准溶液浓度又较高，则所需标准溶液的量就可能太少，从而使读数的准确度降低。

综上所述，在定量分析中常用的标准溶液浓度大多为 $0.05000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \sim 0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液用得最多，在工业分析中，时常用到 $1.000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液；微量定量分析中，则常采用 $0.001000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液。

(2) 标准溶液的保存

配制完成并经标定的标准溶液，往往不是短时期就能用完的，特别是一些难标定的溶液，因而如何保存也是值得关注的问题。通常根据其不同性质选择合适的容器，或采取避光、

表 3-1 常用标液的保存期限

名称	标准溶液		保存期限 (月)
	分子式	浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	
各种酸标液		各种浓度	3
氢氧化钠	NaOH	各种浓度	2
氢氧化钾乙醇液	KOH	0.1 与 0.5	0.25
硝酸银	AgNO ₃	0.1	3
硫氰酸铵	NH ₄ SCN	0.1	3
高锰酸钾	KMnO ₄	0.1	2
高锰酸钾	KMnO ₄	0.05	1
溴酸钾	KBrO ₃	0.1	3
碘液	I ₂	0.1	1
硫代硫酸钠	Na ₂ S ₂ O ₃	0.1	3
硫代硫酸钠	Na ₂ S ₂ O ₃	0.05	2
硫酸亚铁	FeSO ₄	0.1	3
硫酸亚铁	FeSO ₄	0.05	3
亚砷酸钠	Na ₃ AsO ₃	0.1	1
亚硝酸钠	NaNO ₂	0.1	0.5
EDTA	Na ₂ H ₂ Y	各种浓度	3

防吸水等必要的措施。这样一来，有些标准溶液便可以长时期保持其原浓度不变，或很少改变。例如，曾有人作过实验， $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的浓度保存了 24 年之久未发生明显改变。但是，如果容器不够严密，任何溶液的浓度都会因溶剂的蒸发而改变。即使在严密的容器中，往往也会因溶剂的蒸发和在器壁上重新凝聚后流下而使溶液浓度不匀，因此在使用时应先摇动。还需注意的是，有许多标准溶液是不稳定的。例如，还原性物质容易被氧化，强碱性溶液会与玻璃瓶作用或从空气中吸收 CO_2 等。因此，贮存碱性标准溶液的容器最好用聚乙烯类制品。若使用的是玻璃瓶，则可在瓶的内壁涂上石蜡来防止碱的作用。有时在容器和滴定管口上连接含有烧碱和石灰混合物的干燥管装置，这样可防止 CO_2 的入侵。其他如对见光分解的 $AgNO_3$ 溶液，应贮存在棕色瓶中或放在暗处。尚需指出，对不稳定的标准溶液还需定期进行标定。表 4-1 列出常用标准溶液的保存期限。

3. 基准物质

用来直接配制标准溶液或标定溶液浓度的物质称为基准物质。作为基准物质应符合下列要求：

(1) 物质的组成应与化学式完全相符。若含结晶水，其结晶水的含量也应与化学式相符。如草酸 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ，硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 等。

(2) 试剂的纯度要足够高，一般要求其纯度应在 99.9% 以上，而杂质含量应少到不致于影响分析的准确度。

(3) 试剂在一般情况下应该很稳定。例如不易吸收空气中的水份和 CO_2 ，也不易被空气氧化等。

(4) 试剂最好有比较大的摩尔质量。这样一来，对相同物质的量而言，称量时取量较多，而使称量相对误差减小。

(5) 试剂参加反应时，应按反应方程式定量进行而没有副反应。

最常用的基准物质有以下几类：

(1) 用于酸碱滴定：无水碳酸钠 Na_2CO_3 ，硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ，邻苯二甲酸氢钾 $KHC_8H_4O_4$ ，恒沸点盐酸，苯甲酸 C_6H_5COOH ，草酸 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 等。

(2) 用于配位滴定：硝酸铅 $Pb(NO_3)_2$ ，氧化锌 ZnO ，碳酸钙 $CaCO_3$ ，硫酸镁 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 及各种纯金属如 Cu ， Zn ， Cd ， Al ， Co ， Ni 等。

(3) 用于氧化还原滴定：重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ ，溴酸钾 $KBrO_3$ ，碘酸钾 KIO_3 ，碘酸氢钾 $KH(IO_3)_2$ ，草酸钠 $Na_2C_2O_4$ ，氧化砷 As_2O_3 ，硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 和纯铁等。

(4) 用于沉淀滴定：银 Ag ，硝酸银 $AgNO_3$ ，氯化钠 $NaCl$ ，氯化钾 KCl ，溴化钾（从溴酸钾制备的）等。

以上这些物质的含量一般在 99.9% 以上，甚至可达 99.99% 以上。值得注意的是，有些超纯物质和光谱纯试剂的纯度虽然很高，但这只说明其中金属杂质的含量很低而已，却并不表明它的主成分含量在 99.9% 以上。有时候因为其中含有不定组成的水分和气体杂质，以及试剂本身的组成不固定等原因，会使主成分的含量达不到 99.9%，也就不能用作基准物质了。因此不得随意选择基准物质。

表 3-2 最常用基准物质的干燥条件和应用

基准物质 名称	分子式	干燥后的组成	干燥条件/℃	标定对象
碳酸氢钠	Na ₂ HCO ₃	Na ₂ CO ₃	270~300	酸
碳酸钠	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	Na ₂ CO ₃	270~300	酸
硼砂	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	放在含 NaCl 和蔗糖饱和液的干燥器中	酸
碳酸氢钾	KHCO ₃	K ₂ CO ₃	270~300	酸
草酸	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	室温空气干燥	碱或 KMnO ₄
邻苯二甲酸氢钾	KHC ₈ H ₄ O ₄	KHC ₈ H ₄ O ₄	110~120	碱
重铬酸钾	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇	140~150	还原剂
溴酸钾	KBrO ₃	KBrO ₃	130	还原剂
碘酸钾	KIO ₃	KIO ₃	130	还原剂
铜	Cu	Cu	室温干燥器中保存	还原剂
三氧化二砷	As ₂ O ₃	As ₂ O ₃	同上	氧化剂
草酸钠	Na ₂ C ₂ O ₄	Na ₂ C ₂ O ₄	130	氧化剂
碳酸钙	CaCO ₃	CaCO ₃	110	EDTA
硝酸铅	Pb(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	室温干燥器中保存	EDTA
氧化锌	ZnO	ZnO	900~1000	EDTA
锌	Zn	Zn	室温干燥器中保存	EDTA
氯化钠	NaCl	NaCl	500~600	AgNO ₃
氯化钾	KCl	KCl	500~600	AgNO ₃
硝酸银	AgNO ₃	AgNO ₃	220~250	氯化物

3.3 几种常用标准溶液的配制与标定

3.3.1 酸碱滴定用标准溶液

1. 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液

配制：用洁净的量杯（或量筒）量取 9 mL 浓盐酸，注入盛有 1000 mL 水的试剂瓶中，盖上玻璃塞，摇匀。

标定：基准物不同，其标定的方法也有所不同，下面分别介绍。

(1) 无水碳酸钠作基准物质

称量法 用差减法准确称取三份无水碳酸钠 0.15~0.2 g，分别放在 250 mL 烧杯内，加 50 mL 水溶解，摇匀，加 1 滴甲基橙指示剂，用 HCl 溶液滴定到溶液刚好由黄变橙即为终点。由 Na₂CO₃ 的重量及消耗的 HCl 体积，计算 HCl 溶液的浓度。

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}} \times 0.1060} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-9)$$

0.1060 为 Na_2CO_3 的毫摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$)

移液管法 用差减法准确称取无水碳酸钠 1.2~1.5 g，置于 250 mL 烧杯中，加 50 mL 水搅拌溶解后，定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，作为标准溶液备用。

用移液管移取 25.00 mL 上述 Na_2CO_3 标准溶液，于 250 mL 锥形瓶中，加入 1 滴甲基橙指示剂，用 HCl 溶液滴定到溶液刚好由黄色变为橙色即为终点，记下所消耗的 HCl 溶液体积，来计算 HCl 溶液的浓度。

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{10V_{\text{HCl}} \times 0.1060} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-10)$$

0.1060 为 Na_2CO_3 的毫摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 Na_2CO_3 的质量(g)

(2) 硼砂作基准物质

用差减法准确称取 0.4~0.5g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 水中，加入 2 滴甲基红溶液，用 HCl 溶液滴定至溶液由黄色变为微红色即为终点，记下所消耗的 HCl 溶液体积，计算 HCl 溶液的浓度。

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{HCl}} \times 0.3814} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-11)$$

0.3814 为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的毫摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的质量(g)

2. 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液

配制：称取 4.0 g 固体 NaOH，加适量水溶解，倒入具有橡皮塞的试剂瓶中，加水稀释至 1000 mL，摇匀。

标定：其具体方法是：

(1) 邻苯二甲酸氢钾作基准物质

用差减法准确称取邻苯二甲酸氢钾三份，每份约 0.4~0.5 g，分别放在 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 热水，加 4 滴酚酞指示剂，用 NaOH 溶液滴定至溶液刚好由无色呈现粉红色，并保持 30 s 不褪。记下所消耗的 NaOH 溶液体积，计算 NaOH 溶液浓度。

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{V_{\text{NaOH}} \times 0.2042} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-12)$$

0.2042 为 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的毫摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的质量(g)

(2) 用草酸作基准物质。用差减法准确称取草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 三份，每份约重 0.1~

0.2 g，分别放入 250 mL 锥形瓶中，加 25 mL 经沸腾后冷却了的水中，加酚酞 4 滴，用 NaOH 溶液滴定至微红色 30 s 不褪。记下所消耗的 NaOH 溶液体积，计算 NaOH 溶液浓度。

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{2m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{NaOH}} \times 0.1261} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3-13)$$

0.1261 为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的毫摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量(g)

若分析要求较高，需要配制不含 CO_3^{2-} 离子的 NaOH 标准溶液，常用下列三种方法配制。

① 在前面已配好的 NaOH 溶液中，加入 1~2 mL 20% BaCl_2 溶液，用橡皮塞塞好，摇匀，静置过夜。用虹吸管将上层清液吸入另一试剂瓶中，塞好备用。

② 在塑料容器中配制适量 50% NaOH 溶液，静置，待沉淀 (Na_2CO_3 不溶于浓 NaOH 溶液中) 下沉后，吸上层清液，用新煮沸并冷却了的蒸馏水稀释至一定体积。

③ 如果标准碱溶液中略含一些碳酸盐并无妨碍时，可用下述简单的方法配制。称取较多的固体 NaOH，例如配制 1L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液可称取 5~6 g NaOH，置于烧杯中，以新煮沸并冷却了的蒸馏水迅速洗涤 2~3 次，每次用水少许，倾去洗涤液，留下固体 NaOH，溶于水，稀释至 1L。由于固体 NaOH 常常只在表面形成一薄层碳酸盐，故在洗涤时大部分可以除去。

标定方法同上。

3. $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液

配制：量取 3 mL 浓 H_2SO_4 ，缓缓注入盛有 1000 mL 水的试剂瓶中，摇匀。

标定：标定的方法完全同盐酸的标定。

①若用 Na_2CO_3 作基准物质，则

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0.1060} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3-14)$$

②若用硼砂作基准物质，则

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0.3814} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3-15)$$

3.3.2 配位滴定用标准溶液

1. $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液

配制：称取 8 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于 250 mL 烧杯中加水微热溶解后，稀释到 1000 mL，转入试剂瓶中，摇匀。

标定：具体方法是：

(1) CaCO_3 作基准物质

其标准溶液配制和标定方法是：

① 碳酸钙标准溶液的配制 ($0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)：用差减法准确称取 CaCO_3 $0.5\sim 0.6 \text{ g}$ 于 250 mL 烧杯中，用 10 mL $1:1\text{HCl}$ 溶液溶解后，定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

② EDTA 溶液浓度的标定：用移液管移取 25.00 mL 上述 Ca^{2+} 标液于 250 mL 锥形瓶中，加入 $70\sim 80 \text{ mL}$ 水，加 5 mL 20% NaOH 溶液，并加少量钙指示剂，用 EDTA 溶液滴定至纯蓝色，记下所消耗的 EDTA 溶液体积，计算 EDTA 溶液的浓度。

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \times 1000}{V_{\text{EDTA}} \times 100.1} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-16)$$

100.09 为 CaCO_3 的摩尔质量 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

m 为准确称取 CaCO_3 的质量 (g)

(2) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作基准物质

其标准溶液配制和标定方法是：

① $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液的配制 ($0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)：用差减法准确称取 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 基准物质 $1.6\sim 1.9 \text{ g}$ ，置于 100 mL 烧杯中，加入 $1:1\text{HNO}_3$ $1\sim 2$ 滴，加水溶解后，定量转入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

② EDTA 溶液浓度的标定：用移液管移取 25.00 mL 上述 Pb^{2+} 标液于 250 mL 锥形瓶中，加入 0.2% 的二甲酚橙指示剂 2 滴，滴加 20% 的六亚甲基四胺到溶液呈现稳定的紫红色，再过量 5 mL ，然后用 EDTA 标准溶液滴定到溶液由紫红色变为亮黄色即为终点。记下所消耗的 EDTA 溶液体积，计算 EDTA 溶液的浓度。

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \times 1000}{V_{\text{EDTA}} \times 331.21} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-17)$$

331.21 为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔质量 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

m 为准确称取 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的质量 (g)

2. $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铜标准溶液

(1) 溶液的配制

称取 5 g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶解于含有几滴 $1:1$ 硫酸的蒸馏水中，过滤，稀释至 1 L ，摇匀。

(2) 硫酸铜溶液的标定

移取 25.00 mL 已知准确浓度的 EDTA 标准溶液于 250 mL 锥形瓶中，用水稀释至 100 mL 左右，加入 10 mL 30% 醋酸铵缓冲溶液 ($\text{pH}=5$)，以 PAN 为指示剂，用待测的硫酸铜溶液滴定。滴至溶液突变为红紫色为终点。近终点时加入 10 mL 乙醇以利于终点的判断。

3. $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸铋溶液

(1)溶液的配制

硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 摩尔质量为 485.10，称取 5 g 硝酸铋溶解于 30 mL 浓硝酸中，用水稀释至 1 L。稀释时需不断搅拌

(2)硝酸铋溶液的标定

移取 25.00 mL 已知准确浓度的 EDTA 标准溶液于锥形瓶中，用水稀释至 100 mL 左右，用 1:1 硫酸和 1:1 氢氧化氨调节到 $\text{pH} \approx 1$ 。加入 6 滴 0.2% 二甲酚橙，用硝酸铋溶液滴至桔红色为终点。滴定过程中， pH 值保持在 1，用氢氧化铵调节。

3.3.3 氧化还原滴定用标准溶液

1. $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 溶液

配制：用台秤称取 3.3 g KMnO_4 ，溶于 1000 mL 水中，盖上表面皿，加热煮沸 1 h，煮时要及时补充水。待静置一周后，用 4 号玻璃砂芯漏斗过滤，保存于棕色瓶中待标定。

标定：用差减法准确称取 0.15~0.20 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 三份，分别置于 250 mL 烧杯中，加入 150 mL 蒸馏水溶解，加热近沸，加入 1:2 H_2SO_4 10 mL，此时溶液温度在 70~85°C 之间，立即用上述 KMnO_4 溶液滴定，开始时 KMnO_4 溶液加入后退色很慢，待前一滴溶液褪色后再加入第二滴。当接近计量点时，反应亦较慢。应始终保持溶液的温度不低于 60°C，继续滴定至溶液出现微红色并保持 30 s 不褪色即为终点，记下所消耗的 KMnO_4 溶液体积，计算 KMnO_4 溶液的浓度。

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \times \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4} \times 0.1340} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3-18)$$

0.1340 为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的毫摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量 (g)

2. $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液

用差减法准确称取 2.4~2.6 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于水中，定量转入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

因 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是基准物质，直接计算其浓度得

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{294.2} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3-19)$$

式中 294.2 为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

m 为准确称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量 (g)

3. $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液

配制：用台秤称取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 12.5 g 和 Na_2CO_3 0.5 g，溶于 1000 mL 经煮沸后冷却了的蒸馏水中，转移到试剂瓶中，摇匀，静置一周后，过滤备用。

标定：利用上述 2 中配制的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液来进行标定，用移液管移取 25.00 mL 该 $K_2Cr_2O_7$ 标液三份，分别置于 250 mL 锥形瓶中，加入 5 mL $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl，1g KI，摇匀，置于暗处 5 分钟。待反应完全后，用蒸馏水稀释至 50 mL。用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至黄绿色，加入 2 mL 淀粉溶液，继续滴定至溶液蓝色消失呈现浅绿色即为终点，记下所消耗的 $Na_2S_2O_3$ 溶液体积，计算 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度。

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{6m_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3} \times 0.2942} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-20)$$

0.2942 为 $K_2Cr_2O_7$ 的毫摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 $K_2Cr_2O_7$ 的质量(g)

4. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘溶液

配制：用台秤称取 12.7 g I_2 ，另称 25 g KI，溶于 150 mL 水中，用水稀释至 1 L 转入试剂瓶中。必要时，可用玻璃棉过滤。

标定：其方法有两种，分别是

(1) 用 $Na_2S_2O_3$ 标液。用移液管移取上述 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 标液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加入 0.5%淀粉溶液 2 mL，用碘溶液滴定至出现微蓝色即为终点，记下所消耗的碘溶液体积，计算碘溶液的浓度。

$$c_{I_2} = \frac{c_{S_2O_3^{2-}} \times 25.00}{2V_{I_2}} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-21)$$

$c_{S_2O_3^{2-}}$ 为上述 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的量浓度

(2) 用 As_2O_3 作基准物质。用差减法准确称取 As_2O_3 0.2 g，置于碘瓶中，加 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 4 mL，低温溶解后加 50 mL 水，再加 2 滴酚酞溶液，用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 中和，然后加 3 g $NaHCO_3$ 及 3 mL 淀粉溶液，用碘溶液滴定至蓝色即为终点，记下所消耗的碘溶液体积，计算碘溶液的浓度。

$$c_{I_2} = \frac{2m_{As_2O_3}}{V_{I_2} \times 0.1978} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-22)$$

0.1978 为 As_2O_3 的毫摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 As_2O_3 的质量(g)

5. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸亚铁（或硫酸亚铁铵）溶液

配制：用台秤称取 14 g $FeSO_4\cdot 7H_2O$ [或 20 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$]，加 1:1 H_2SO_4 和水各 50 mL，溶解后稀释至 1000 mL。如果浑浊，可用脱脂棉过滤。

标定：具体方法是：

(1) 用上述 $0.008 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液。用移液管移取 25.00 mL 待标定的溶液，加 10 mL 硫磷混酸（将 150 mL 浓 H_2SO_4 缓慢加入 700 mL 水中，冷却后，再加入 150 mL 磷酸，混匀），用水稀释至 100 mL ，加 4 滴二苯胺磺酸钠，用 $0.008 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液（上述 2）滴定至呈亮紫色即为终点。记下所消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积，计算硫酸亚铁溶液的浓度。

$$c_{\text{FeSO}_4} = \frac{6c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{25.00} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-23)$$

式中 6/1 为 FeSO_4 与 KMnO_4 反应的计量比

(2) 用上述 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 标液。用移液管移取 50.00 mL 待标定的溶液，加 25 mL 水和 10 mL 硫磷混酸，用上述 1 中配制的 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 标液滴定至溶液呈现微红色且 30 s 不褪色即为终点，记下所消耗 KMnO_4 溶液的体积，计算 FeSO_4 溶液的浓度。

$$c_{\text{FeSO}_4} = \frac{5 \times c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{50.00} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-24)$$

6. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铈（或硫酸铈铵）溶液

配制：用台秤称取 $17\sim 18 \text{ g}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ （或 $32\sim 33 \text{ g}$ $(\text{NH}_4)_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ，加 $1:1 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 56 mL ，分几次加水，并缓缓加热使其溶解，稀释至 1000 mL ，转入试剂瓶中，摇匀。

标定：具体方法是：

(1) 用 As_2O_3 作基准物质。用差减法准确称取 0.2 g As_2O_3 ，加 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 20 mL ，微热，使其完全溶解，冷却，加 100 mL 水， 25 mL $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 ，再加 3 滴 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ OsO_4 （ 0.25 g OsO_4 溶于 100 mL $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 ）作催化剂， 0.5 mL 邻苯氨基苯甲酸（或 1~2 滴邻二氮菲亚铁），用待标定的溶液滴定至黄绿色变为紫色（或橙红色至淡蓝色）即为终点，记下所消耗的待标溶液体积，计算其浓度。

$$c_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = \frac{4m_{\text{As}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} \times 0.1978} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-25)$$

0.1978 为 As_2O_3 的毫摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 As_2O_3 的质量(g)

(2) 用 FeSO_4 标液。用移液管移取上述 5 中配制的 FeSO_4 标液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加 5 mL 的 H_3PO_4 ，加邻二氮菲亚铁 1~2 滴，用待标定的溶液滴定至溶液由橙红色变为淡蓝色即为终点，记下所消耗的硫酸铈溶液体积，计算硫酸铈溶液浓度。

$$c_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = \frac{c_{\text{FeSO}_4} \times 25.00}{V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-26)$$

式中 c_{FeSO_4} 为上述 (5) 中 FeSO_4 标准溶液的量浓度

3.3.4 沉淀滴定用标准溶液

1. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液

配制：用差减法准确称取 5.0 g NaCl (电炉上炒至无爆炸声，于干燥器中冷却)，置于小烧杯中，用蒸馏水溶解后，定量转入 1000 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

因 NaCl 是基准物质，无需标定。

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{58.44} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-27)$$

式中 58.44 为 NaCl 的摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

2. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸银溶液

用台秤称取 17.5 g AgNO_3 溶于 1000 mL 不含氯离子的蒸馏水中，保存于棕色瓶中，放在暗处，以防见光分解。

标定：用移液管移取 25.00 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 标准溶液三份，分别置于 250 mL 锥形瓶中，加水 15 mL，加入 5% K_2CrO_4 1 mL，在不断摇动下用 AgNO_3 溶液滴定至呈现砖红色即为终点，记下所消耗的 AgNO_3 溶液体积，计算其浓度。

本方法需作空白校正：加 1 mL 指示剂至相当于滴定终点时体积的水中，用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 滴定至空白的颜色与标定时终点的颜色相同。空白值的体积不应大于 0.03~0.10 mL。

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{c_{\text{NaCl}} \times 25.00}{V_{\text{AgNO}_3} - V'_{\text{AgNO}_3}} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-28)$$

c_{NaCl} 为 NaCl 标准溶液的量浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

V' 为指示剂空白的体积(mL)

3. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫氰酸钾 (或硫氰酸铵) 溶液

配制：用台秤称取 10 g KSCN (或 8 g NH_4SCN) 溶于 1000 mL 水中，转入试剂瓶中，摇匀。

标定：用移液管移取 25.00 mL 上述 AgNO_3 标准溶液三份，分别置于 250 mL 锥形瓶中，加 20% 硫酸高铁铵 5 mL，用硫氰酸钾溶液滴定至呈现微红色即为终点，记下所消耗的 KSCN 溶液的体积，计算其浓度。

$$c_{\text{KSCN}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \times 25.00}{V_{\text{KSCN}}} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3-29)$$

式中 c_{AgNO_3} 与 AgNO_3 标准溶液的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

也可直接准确称取纯银 0.400 g 于烧杯中，用 1:1 HNO_3 10 mL 溶解，加水至 100 mL，加 20% 硫酸高铁铵 5 mL，用待标定溶液滴定至微红色，记下待标定溶液所消耗的体积，计算其浓度。

$$c_{\text{KSCN}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{V_{\text{KSCN}} \times 0.1079} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3-30)$$

0.1079 为 Ag 的毫摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 Ag 的质量 (g)

3.4 常见缓冲溶液的配制

3.4.1 缓冲溶液 pH 计算

缓冲溶液是一种对溶液的 pH 起稳定作用的溶液。如果向溶液中加入少量的酸或碱，或者溶液中的化学反应产生了少量的酸或碱，或将溶液稍加稀释都能使溶液的 pH 基本上保持不变。

缓冲溶液一般是由浓度较大的弱酸—弱碱所组成，如 $\text{HB}-\text{B}^-$ ， $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$ 等。在高浓度的强酸强碱溶液中，由于 H^+ 或 OH^- 的浓度本来就很高，故外加少量酸或碱不会对溶液的酸度产生太大的影响，在这种情况下，强酸强碱也是缓冲溶液。它们主要是 $\text{pH} < 2$ 和 $\text{pH} > 12$ 时的缓冲溶液。

现以一元弱酸及其共轭碱缓冲体系 $\text{HB}-\text{B}^-$ 为例

设 HB 的浓度为 c_{HB} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， B^- 的浓度为 c_{B^-} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

以 HB 和 H_2O 为零水准及以 B^- 和 H_2O 为零水准，根据质子得失关系可分别写出质子条件：

$$[\text{HB}] = c_{\text{HB}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad \text{及} \quad [\text{B}^-] = c_{\text{B}^-} - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]$$

则

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} = K_a \frac{c_{\text{HB}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c_{\text{B}^-} - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]} \quad (3-31)$$

当 c_{HB} 、 c_{B^-} 分别大于 $20[\text{H}^+]$ 和 $20[\text{OH}^-]$ 时，有最简式：

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{B}^-}} \quad (3-32)$$

或

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}} \quad (3-33)$$

一般情况，首先按上式计算出 $[\text{H}^+]$ ，再判定 c_{HB} 、 c_{B^-} 是否大于 $20[\text{H}^+]$ 或 $20[\text{OH}^-]$ 。若是，则计算正确。否则，再按下面公式计算：

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HB}} - [\text{H}^+]}{c_{\text{B}^-} + [\text{H}^+]} \quad (3-34)$$

或

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HB}} + [\text{OH}^-]}{c_{\text{B}^-} - [\text{OH}^-]} \quad (3-35)$$

3.4.2 缓冲溶液的选择

缓冲溶液选择的原则是：

(1) 缓冲溶液对分析过程应没有干扰。例如，需配制 $\text{pH}=5.0$ 左右的缓冲溶液，可选择 $\text{HAc-NaAc}(\text{p}K_a=4.74)$ 或六亚甲基四胺- HCl 体系($\text{p}K_a=8.85$)。但若络合滴定测定 Pb^{2+} ，则只能选择后者，因 Pb^{2+} 与 Ac^- 有反应发生。

(2) 所需控制的 pH 值应在缓冲溶液的有效缓冲范围之内，即 $\text{pH}=\text{p}K_a \pm 1$ 。

(3) 缓冲溶液应有足够的缓冲容量。通常缓冲组分的浓度在 $0.01 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。

若分析反应要求溶液的 pH 稳定在 $0 \sim 2$ 或 $12 \sim 14$ 的范围内，则可用强酸或强碱来控制。

在实际工作中，有时要求在很宽 pH 范围中都有缓冲作用，这时可采用多元酸和碱组成的缓冲体系或由几种 $\text{p}K_a$ 值不同的弱酸混合后加入不同量的强碱制成缓冲溶液。在这样的体系中，因其中存在许多 $\text{p}K_a$ 值不同的共轭酸碱，所以它们能在广泛的 pH 范围内起缓冲作用。

3.4.3 常见缓冲溶液的配制

1. 甘氨酸—盐酸缓冲溶液 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

X 毫升 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘氨酸 + Y 毫升 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸，再加水稀释至 200 毫升。

表 3-3 甘氨酸-盐酸缓冲溶液

pH	X	Y	pH	X	Y
2.0	50	44.0	3.0	50	11.4
2.4	50	32.4	3.2	50	8.2
2.6	50	24.2	3.4	50	6.4
2.8	50	16.8	3.6	50	5.0

甘氨酸分子量为 75.07, $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘氨酸溶液合 $15.01\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2. 邻苯二甲酸-盐酸缓冲溶液 ($0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

X 毫升 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸+Y 毫升 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸, 再加水稀释至 200 毫升。

表 3-4 邻苯二甲酸-盐酸缓冲溶液

pH	X	Y	pH	X	Y
2.2	50	40.7	3.0	50	20.2
2.4	50	39.6	3.2	50	14.7
2.6	50	33.0	3.4	50	9.9
2.8	50	26.4	3.6	50	6.0

邻苯二甲酸氢钾分子量为 204.23, $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾溶液 $40.85\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3. 磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液

X 毫升 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸氢二钠+Y 毫升 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸, 再加水稀释至 200 毫升。

表 3-5 磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液

pH	X	Y	pH	X	Y
2.2	0.40	19.60	5.2	10.72	9.28
2.4	1.24	18.76	5.4	11.15	8.85
2.6	2.18	17.82	5.6	11.60	8.40
2.8	3.17	16.83	5.8	12.09	7.91
3.0	4.11	15.89	6.0	12.63	7.37
3.2	4.94	15.06	6.2	13.22	6.78
3.4	5.70	14.30	6.4	13.85	6.15
3.6	6.44	13.56	6.6	14.55	5.45
3.8	7.10	12.90	6.8	15.45	4.55
4.0	7.71	12.29	7.0	16.47	3.53
4.2	8.28	11.72	7.2	17.39	2.61
4.4	8.82	11.18	7.4	18.17	1.83
4.6	9.35	10.56	7.6	18.73	1.27
4.8	9.86	10.14	7.8	19.15	0.85
5.0	10.30	9.70	8.0	19.45	0.55

4. 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

X 毫升 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸 + Y 毫升 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠，再加水稀释至 200 毫升。

表 3-6 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液

pH	X	Y	pH	X	Y
3.0	18.6	1.4	5.0	8.2	11.8
3.2	17.2	2.8	5.2	7.3	12.7
3.4	16.0	4.0	5.4	6.4	13.6
3.6	14.9	5.1	5.6	5.5	14.5
3.8	14.0	6.0	5.8	4.7	15.3
4.0	13.1	6.9	6.0	3.8	16.2
4.2	12.3	7.7	6.2	2.8	17.2
4.4	11.4	8.6	6.4	2.0	18.0
4.6	10.3	9.7	6.6	1.4	18.6
4.8	9.2	10.8			

5. 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 ($0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

X 毫升 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸钠 + Y 毫升 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸，再加水稀释至 200 毫升。

表 3-7 乙酸-乙酸钠缓冲溶液

pH	X	Y	pH	X	Y
3.6	0.75	9.25	4.8	5.90	4.10
3.8	1.20	8.80	5.0	7.00	3.00
4.0	1.80	8.20	5.2	7.90	2.10
4.2	2.65	7.35	5.4	8.60	1.40
4.4	3.70	6.30	5.6	9.10	0.90
4.6	4.90	5.10	5.8	9.40	0.60

6. 磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲溶液 ($0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

X 毫升 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸氢二钠 + Y 毫升 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钠，再加水稀释至 200 毫升。

表 3-8 磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲溶液

pH	X	Y	pH	X	Y
5.8	8.0	92.0	7.0	61.0	39.0
5.9	10.0	90.0	7.1	67.0	33.0
6.0	12.3	87.7	7.2	72.0	28.0
6.1	15.0	85.0	7.3	77.0	23.0
6.2	18.5	81.5	7.4	81.0	19.0
6.3	22.5	77.5	7.5	84.0	16.0
6.4	26.5	73.5	7.6	87.0	13.0

6.5	31.5	68.5	7.7	89.5	10.5
6.6	37.5	62.5	7.8	91.5	8.5
6.7	43.5	56.5	7.9	93.5	7.0
6.8	49.0	51.0	8.0	94.7	5.3
6.9	55.0	45.0			

7. 巴比妥钠-盐酸缓冲溶液

X 毫升 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 巴比妥钠 + Y 毫升 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸，再加水稀释至 200 毫升。

表 3-9 巴比妥钠-盐酸缓冲溶液

pH	X	Y	pH	X	Y
6.8	100	18.4	8.4	100	5.21
7.0	100	17.8	8.6	100	3.82
7.2	100	16.7	8.8	100	2.52
7.4	100	15.3	9.0	100	1.65
7.6	100	13.4	9.2	100	1.13
7.8	100	11.47	9.4	100	0.70
8.0	100	9.38	9.6	100	0.35
8.2	100	7.21			

巴比妥钠分子量为 206.18， $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液 $8.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

8. Tris-盐酸缓冲溶液 ($0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

50 毫升 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 三羟甲基氨基甲烷 (Tris) + X 毫升 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸，再加水稀释至 100 毫升。

表 3-10 Tris-盐酸缓冲溶液

pH	X	pH	X
7.10	45.7	8.10	26.2
7.20	44.7	8.20	22.9
7.30	43.4	8.30	19.9
7.40	42.0	8.40	17.2
7.50	40.3	8.50	14.7
7.60	38.5	8.60	12.4
7.70	36.6	8.70	10.3
7.80	34.5	8.80	8.5
7.90	32.0	8.90	7.0
8.00	29.2		

三羟甲基氨基甲烷 (Tris) 分子量为 121.14，Tris 溶液可从空气中吸收二氧化碳，使用时注意将瓶盖严。

9. 硼砂缓冲溶液 ($0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

X 毫升 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼砂 + Y 毫升 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼酸，再加水稀释至 200 毫升。

表 3-11 硼砂-硼酸缓冲溶液

pH	X	Y	pH	X	Y
7.4	1.0	9.0	8.2	3.5	6.5
7.6	1.5	8.5	8.4	4.5	5.5
7.8	2.0	8.0	8.7	6.0	4.0
8.0	3.0	7.0	9.0	8.0	2.0

硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 分子量为 381.43，硼酸分子量为 61.84

10. 硼砂-氢氧化钠缓冲溶液 ($0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼酸根)

X 毫升 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼砂 + Y 毫升 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠，再加水稀释至 200 毫升。

表 3-12 硼砂-氢氧化钠缓冲溶液

pH	X	Y	pH	X	Y
9.3	50	6.0	9.8	50	34.0
9.4	50	11.0	10.0	50	43.0
9.6	50	23.0	10.1	50	46.0

11. PBS 缓冲溶液

表 3-13 PBS 钠缓冲溶液

pH	7.6	7.4	7.2	7.0
H_2O (mL)	1000	1000	1000	1000
NaCl (g)	8.5	8.5	8.5	8.5
Na_2HPO_4 (g)	2.2	2.2	2.2	2.2
NaH_2PO_4 (g)	0.1	0.2	0.3	0.4

3.5 一般溶液和一些特殊要求纯水的制备

3.5.1 一般溶液的配制

一般溶液的浓度不需要十分准确。配制时固体试剂用托盘天平称量，称量的器皿通常用表面皿或烧杯。液体试剂及溶剂用量筒量取。有时，溶液的体积还可根据所用的烧杯、试剂瓶的容积来估计。

称出的固体试剂，于烧杯中先用适量水溶解，再稀释至所需的体积。试剂溶解时若有放

热现象，或以加热溶解，应待冷却后，再转入试剂瓶中。配好的溶液，应马上贴好标签，注明溶液的名称、浓度和配制日期。

对于易水解的盐，配制溶液时，需加入适量的酸，再用水或稀酸稀释。有些易氧化或还原的试剂，常在使用前临时配制，或采取措施，防止氧化或还原。

易腐蚀玻璃的溶液，不能盛放在玻璃瓶内，如氟化物需保存在聚乙烯瓶中。装苛性碱的玻璃瓶应用橡皮塞，最好也盛于聚乙烯瓶中。

配制指示剂溶液时，需称取的指示剂量往往很少，这时可用分析天平称量，但只要读取两位有效数字即可。要根据指示剂的性质，采用合适的溶剂，必要时还要加入适当的稳定剂，并注意其保存期。配好的指示剂一般贮存于棕色瓶中。

经常并大量使用的溶液，可先配制成使用浓度的 10 倍的储备液，需要用时取储备液稀释 10 倍即可。

3.5.2 一些特殊要求纯水的制备

在分析过程中，有时需要所用的纯水中的某些特征指标的含量应愈低愈好，这就要求了解某些纯水的制备方法。

(1) 无氨水

加入硫酸至 $\text{pH} < 2$ ，使水中各种形态的氨或胺均转变成不挥发的盐类，收集馏出液即得。

(2) 无氯水

加入亚硫酸钠等还原剂将水中氯还原成氯离子，以邻甲苯胺检查不显黄色。用附有缓冲球的全玻璃蒸馏器进行蒸馏制得。

(3) 无二氧化碳水

将蒸馏水或去离子水煮沸至少 10 min（水多时），或使水量蒸发 10% 以上（水少时），加盖放冷即得。

(4) 无铅水

用氢型强酸性阳离子交换树脂处理原水即得。所用贮水器事先应用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液浸泡过夜再用无铅水洗净。

(5) 无砷水

一般蒸馏水和去离子水均能达到基本无砷的要求。应避免使用软质玻璃制成的蒸馏器、贮水瓶和树脂管。

(6) 无酚水

加 NaOH 使 $\text{pH} > 11$ ，使水中的酚生成不挥发的酚钠后蒸馏即得。也可同时加入少量 KMnO_4 溶液至水呈浑红色后蒸馏。

(7) 无有机物的蒸馏水

加入少量 KMnO_4 碱性溶液，使水呈紫红色，进行蒸馏即得。若在蒸馏过程中红色褪色应补加 KMnO_4 。

3.6 有效数字和误差计算

3.6.1 误差计算

1. 误差

$$\text{绝对误差 } E = x - \mu \quad (3-36)$$

$$\text{相对误差 } E/\mu = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (3-37)$$

通常用相对误差来表示准确度好坏，相对误差越小，准确度越高。

有时可通过校正的方法减小误差，但校正值加上测定值也不等于真值，因校正值也有误差。

此外真值通常也是不知道的，可用理论值和标准值代替。

2. 偏差

$$\text{单次测定相对偏差} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3-38)$$

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (3-39)$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100 \quad (3-40)$$

$$\text{样本标准偏差 } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n-1}} \quad (3-41)$$

通常用样本标准偏差来表示分析结果的精密度。标准偏差越小，精密度越好。

3.6.2 有效数字及运算规则

(1) 在记录一个测量所得的数据时，数据中只应保留一位可疑数字。

(2) 在运算中弃去多余数字时，一律以“四舍六入五成双”为原则。五成双意味着五前单数要进，五前双数要舍。

(3) 在加减法中，它们的和或差的有效数字的保留，应以小数点后位数最少的数据为依据。即决定于绝对误差最大的数据。

(4) 在乘除法中，所得结果以有效数字最少的为依据，即以相对误差最大的数据为依据，弃去过多的位数。

(5) 在所有计算式中，常数 π ， e 的数值，以及 $\sqrt{2}$ 、 $\frac{1}{2}$ 等系数的有效数字位数，可根据需要取有效数字。

(6) 在对数计算中，所取对数位数，应与真数的有效数字位数相等。

(7) 大多数情况下，表示误差时，结果取一位有效位数，最多取二位。

(8) 对于组分含量 $>10\%$ 的测定，一般要求分析结果有四位有效数字；对于组分含量 $1\sim 10\%$ 的测定，一般要求分析结果有三位有效数字；对于组分含量 $<1\%$ 的测定，一般要求分析结果有二位有效数字。

3.7 分析浓度及分析结果的表示方法

3.7.1 溶液组成量度的表示方法

1. 物质的量

符号： n ，单位：摩尔（mol）

2. 摩尔质量

单位物质的量的物质所具有的质量。

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (3-42)$$

或

$$M_B = \frac{m_B}{n_B} \quad (3-43)$$

m_B :物质的质量（g）

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

3. 混合物或溶液的组成量度

(1) 用物质的量表示的组成量度

物质的量浓度：

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-44)$$

c_B : 总浓度； $[B]$:平衡浓度

(2) 用质量或体积比值表示的组成量度

质量分数： w_B 或 $B\%$ ，

$\text{ppm}(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})\sim\text{ppb}(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})\sim\text{ppt}(\text{pg}\cdot\text{g}^{-1})$

质量浓度：

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (3-45)$$

体积分数

$$\phi_B = \frac{V_B}{V} \quad (3-46)$$

V : 总体积

(3) 滴定度

每毫升标准溶液相当于被测组分的质量 (g)

如 $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0.005068 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

每毫升标准溶液相当于溶质的质量 (g)

如 $T(\text{I}_2)=0.01256 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

$$cV = \frac{m_B}{M_B} \times 1000 \quad (3-47)$$

$$T = \frac{m_B}{V} = \frac{cM_B}{1000} \quad (\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}) \quad (3-48)$$

3.7.2 分析结果的表示方法

1. 被测组分的化学表示形式:

实际存在形式 (N):

NH_3 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NO_2 等。

一般的习惯要求:

矿石、金属材料和有机分析、工业分析、电解质溶液等。

2. 被测组分含量的表示方法:

固体: % (质量分数)、 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$

液体: $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$ (%)、 $\text{v}\cdot\text{v}^{-1}$ (%)、 $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$

m/v : $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

气体: $\text{v}\cdot\text{v}^{-1}$ (%)、 $\text{m}\cdot\text{v}^{-1}$ 、 $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$

3.8 分析质量的保证和控制

分析质量的保证就是要使所获得的测试数据满足分析所需的准确度和精密度的要求。影响分析结果好坏,即分析质量优劣的因素很多。分析过程的每个步骤都会对分析质量产生影响,如试样的采集和保存、试样的预处理、测定方法的选择、所用仪器和试剂的质量、分析操作的水平以及数据处理的方法等。因此,针对分析测试中的具体情况和要求,可采用各种适当的途径来提高分析结果的准确度。

3.8.1 选择适当的分析方法

各种分析方法的灵敏度和准确度是不相同的,实际分析工作中对测定结果要求的准确度常与试样的组成、性质和待测组分的相对含量有关。因此,应根据具体情况和要求来选择适当的分析方法。

1. 根据分析对象的含量

如化学分析的灵敏度虽然不高，但对于常量组分的测定能得到较准确的结果，一般相对误差不越过千分之几；仪器分析具有较高的灵敏度，用于微量或痕量组分含量的测定，对测定结果允许有较大的相对误差。

2. 根据分析对象的性质

如测定常量的盐酸等强酸或氢氧化钠等强碱，用酸碱滴定法好；测定常量的铁用重铬酸钾滴定法较好。

3.8.2 减小测量的相对误差

各测量值的误差会影响最后分析结果的准确度，因此提高测量值的准确度，就可减小分析结果的误差。在化学分析中，测量的量主要是质量和体积，如仪器和量器的测量误差等。

分析天平一般的绝对误差为 $\pm 0.0002\text{g}$ ，要使称量的相对误差不大于 0.1% ，那么应称量的最小质量不小于 0.2g 。

$$\text{称样质量} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{相对误差}} = \frac{0.2}{0.1\%} = 0.2(\text{g}) \quad (3-49)$$

可见分析试样或重量分析中的沉淀质量不应少于 0.2g 。

在滴定分析中，滴定管的读数误差一般为 $\pm 0.02\text{ml}$ 。为使读数的相对误差不大于 0.1% ，那么滴剂的体积就应不小于 20ml 。

$$\text{滴定体积} = \frac{0.02}{0.1\%} = 20(\text{mL}) \quad (3-50)$$

可见消耗的滴定剂体积应在 20mL 以上。

称量的准确度应与分析方法的准确度一致。如光度法的误差为 2% ，若称取 0.5g 试样，那么就不必要像滴定分析法和重量法那样强调将试样称准到 $\pm 0.0001\text{g}$ ，称准至 $\pm 0.001\text{g}$ 比较适宜。

3.8.3 减小随机误差

在分析过程中，随机误差是无法避免的，但根据统计学原理，通过增加测定次数，可提高平均值的精密度。不过，根据样本的标准偏差和样本平均值的标准偏差的关系，可知通常测定次数在 $3\sim 5$ 次即可；即使对精密度要求高的测试一般也不超过 10 次。

3.8.4 消除系统误差

1. 对照试验

对照实验用于检验和消除方法误差。用待检验的分析方法测定某标准试样或纯物质，并将结果与标准值或纯物质的理论值相对照。

对照试验常用以下几种方法进行：

- (1) 标准试样；
- (2) 人工合成样；

- (3) 加入回收试验;
- (4) 可靠的分析方法;
- (5) “内”、“外”检验法。

2. 空白试验

空白实验是在不加试样的情况下，按照与试样测定完全相同的条件和操作方法进行试验，所得的结果称为空白值，从试样测定结果中扣除空白值就起到了校正误差的作用。空白试验的作用是检验和消除由试剂、溶剂和和分析仪器中某些杂质引起的系统误差。

注意空白值一般不应很大，否则应引起较大的误差。

3. 校准仪器和量器

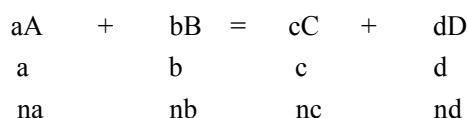
仪器不准确引起误差，可以通过校准仪器来减小其影响。但如果允许测定结果的相对误差大于 0.1%时，一般不必校准仪器。

4. 分析结果校正

如果分析方法本身造成系统误差，则可用其他分析方法对其结果加以校正。

如电解法测定铜时，因为电解不完全，可用光度法测出溶液中未电解的残余的铜，两个结果加起来即为最后的分析结果。

3.9 分析结果计算



$$\frac{a}{n_a} = \frac{b}{n_b} = \frac{c}{n_c} = \frac{d}{n_d} \quad (3-50)$$

$$c_1V_1 = c_2V \quad (3-51)$$

$$cV = \frac{m_B}{M_B} \times 1000 \quad (3-52)$$

A 和 B 是按一定的化学计量关系 a: b 反应完全的，这也是滴定分析定量测定的依据，也是分析结果计算的依据。

参考文献

1. 卢荣，高新，顾玲等，分析化学-导教、导学、导考，（武大·第四版），西北工业大学出版社，2004。
2. 汪尔康主编，分析化学，北京理工大学出版社，2002。
3. 张广强，黄世德主编，分析化学，（第三版），（上册，化学分析），学苑出版社，2001。
4. 李维斌，谢庆娟主编，分析化学，高等教育出版社，2005。
5. 葛兴主编，分析化学，中国农业大学出版社，2004。
6. 王彤，赵清泉，分析化学，高等教育出版社，2003。
7. 王芬，孙太凡，分析化学，中国农业出版社，2006。
8. 胡传训主编，定量分析化学，四川大学出版社，2002。
9. 张锦柱主编，分析化学简明教程，冶金工业出版社，2006。
10. 朱灵峰主编，分析化学，中国农业出版社，2006。
11. 杜江燕主编，分析化学学习指导，南京师范大学出版社，2006。
12. 林树昌，胡乃非，曾泳淮编，高等教育出版社，2004。