

Hello,

everyone!

教学要求与安排

Teaching demands and schedule

1. **学时**：60学时课，(1—15周)。
2. **教材**：《定量化学分析》第二版，李龙泉等编，科大出版社。
《仪器分析》，武汉大学化学系编，高教出版社。
3. **成绩评定**：期末考占70%；平时+作业30%，每周一次，每次计分，2个本；
4. **学习方法**：预习、听讲、复习、作业；
答疑 (?)、习题课 (?)

教学参考书

References

1. 分析化学，R. Kellner等编，李克安 金钦汉等译，北京大学出版社，2001，8
2. 分析化学（第四版），武汉大学等，高等教育出版社，2000，3
3. 21世纪的分析化学，汪尔康主编，科学出版社，1999
4. Quantitative chemical analysis（5th ed），Daniel C. Harris，New York：W.H. Freeman, c1999.

Chapter 1

An Introduction to Modern Analytical Chemistry

Lectured by Shouguo Wu

现代分析化学

An introduction to modern analytical chemistry

历史、现状与发展

History, actuality and developments



分析化学的内容

Contents of analytical chemistry

经典分析化学：（C. R. Fresenius）

Anleitung zur Qualitativen Chemischen Analyse

Anleitung zur Quantitativen Chemischen Analyse

徐寿和傅兰雅分别译为 《化学考质》 （定性分析）

《化学求数》 （定量分析）

分析仪器出现以后：

《化学分析》

《仪器分析》

当前： 《分析化学》 = 化学分析+紫外??

《仪器分析》 = ?

分析化学发展简史

A brief history of developments in analytical chemistry

一、分析化学的三次革命: **three revolutions**

1. 19世纪末20世纪初

从手艺(Art)到科学(Science)

定性(有什么?)、定量(有多少?) qualitative, quantitative

2. 二次世界大战前后

从化学分析(Chemical analysis) 到仪器分析(Instrumental analysis)

结构(如何构成?)

3. 20世纪70年代

从分析化学(Analytical chemistry)到分析科学(Analytical science)

形态、状态、作用、机理、表面、界面、反应性等

Morphology, speciation, function, mechanism, surface, interface, reactivity etc.

分析化学发展简史

分析化学的发展经历了三次巨大的变革

第一次变革

二十世纪初
物理化学的发展
一种技术

溶液
化学
反应
平衡
理论
应用

化学分析

定性分析
重量法
容量法
溶液反应

一门科学

第二次变革

二次世界大战前后
-60年代
化学分析

分析化学
突破以容
量法为主
的局面

光学电
学电子
学半导
体及原
子能工
业发展

仪器分析的新时代

第三次变革

70年代末至今
分析化学

化学计量学
自动化分析
传感器控制
生物技术等

70年代计算机
80年代智能化
90年代信息化
2000年代仿生化

分析科学
多学科性的综合性学科

经验分析化学阶段

Empirical analytical chemistry

- 早期化学的前沿和主导

任务：发现新元素、鉴定新元素

发现新化合物、鉴定新化合物

自然界存在的90种元素的发现，
主要是分析化学家的功劳

特点 (characteristics)：缺乏系统的理论指导

名人名言：

Famous remarks of famous persons

- 我国的化学先驱者徐寿先生认为：

考质求数之学，乃格物之大端，

是化学之极致也！

- Szabadvary F在《History of Analytical Chemistry》一书中称：

Analytical chemistry is mother of the modern chemistry.

经验分析化学阶段其实是分析化学的第一个春天

1991年IUPAC国际分析科学会议主席E. NIKI教授：

21世纪是光明还是黑暗取决于人类在能源与资源科学、信息科学、生命科学与环境科学四大领域的进步，而取得这些领域进步的关键问题的解决主要依赖于分析科学。

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

分析化学的**第一次革命**

- First revolution

- 从经验到科学—从主角到配角 **leading player to costar**

溶液化学的发展奠定了

经典分析化学的理论基础

- 分析化学—只出数据，不出产品 **data and product**
- 分析化学家—科学服务员 **scientific server**
- 分析化学家—不能做教授 **cannot to be a professor**
- 分析化学家—不能做院士 **cannot to be a academician**
- **可怜的而又幸运的 Kolthoff!**

分析化学的第二次革命

- Second revolution

- 物理学原理应用于化学(Physics applied to chemistry)

光、色、电的应用

- 仪器分析法(Instrumental analysis)

测量物理或物理化学性质为基础

- 分析仪器和测量原理的研究

Investigations of analytical instruments and measurement

是物理学家或物理化学家的事，与分析化学家无关。
分析化学家干什么？

分析化学的第三次革命

• Third revolution

• 学科交叉 **分析化学从配角变为主角**

From analytical chemistry to analytical science

1987年美国科学院组织350位形态、能态、结构、时空分布的分析测量专家，经过调研和综合分析，出版了材料科学、生物医学、环境科学的高速发展对分析化学提出了非常高的要求。

• 分析化学家主导创造仪器和方法 **《Opportunities in Chemistry: Today and Tomorrow》**一书，把分析化学列为美国化学7个需要优先发展的领域之一，并指出它在环境和生命科学研究中具有关键作用。

Analytical chemists (analysts) should lead the creation of instruments and analytical methods

工欲善其事，必先利其器。

事要靠自己做，器不能靠别人提供。

扬眉吐气的分析化学家 The days analysts hold their heads high!

当家作主的第二春

- 1. 人类基因组计划 Human Genome Project
由基因图谱-----DNA测序
- 2. 二噁英中毒事件 Poisoning event by dioxin in Belgium
Sandra----拯救了比利时的分析化学家
- 3. 美国的疾病诊断 disease diagnosis in USA
70%靠化验，30%靠经验
- 4. 2002年诺贝尔化学奖 Nobel winners

三位分析化学家！

2002年诺贝尔化学奖得主

Nobel winners

- J. B. Fenn: 美国耶鲁大学分析化学教授Yale univ
电喷雾电离技术(ESI, Electrospray Ionisation)
- K. Tanaka: 日本岛津制作公司研发工程师Shimadzu
软激光解吸电离技术(SLD, Soft Laser Desorption)
应用于质谱使测定的有机物分子量从<2000 Da增加到>100000 Da(道尔顿), 从而可以方便测定生物大分子
- K. Wuthrich: 瑞士苏黎士联邦高等理工学校教授
多核-多唯-核磁共振技术(MN-MD-NMR)
利用核磁共振技术获取溶液中生物大分子的三维结构, 在蛋白质结构的测定中具有举足轻重的作用.

***It is a great time
to be an analytical chemist.***

Extracted from:

**Hirsch RF, Analytical Science at the Center of
Chemistry and Beyond its Frontier,**

Award Address, Aug. 21, 2002

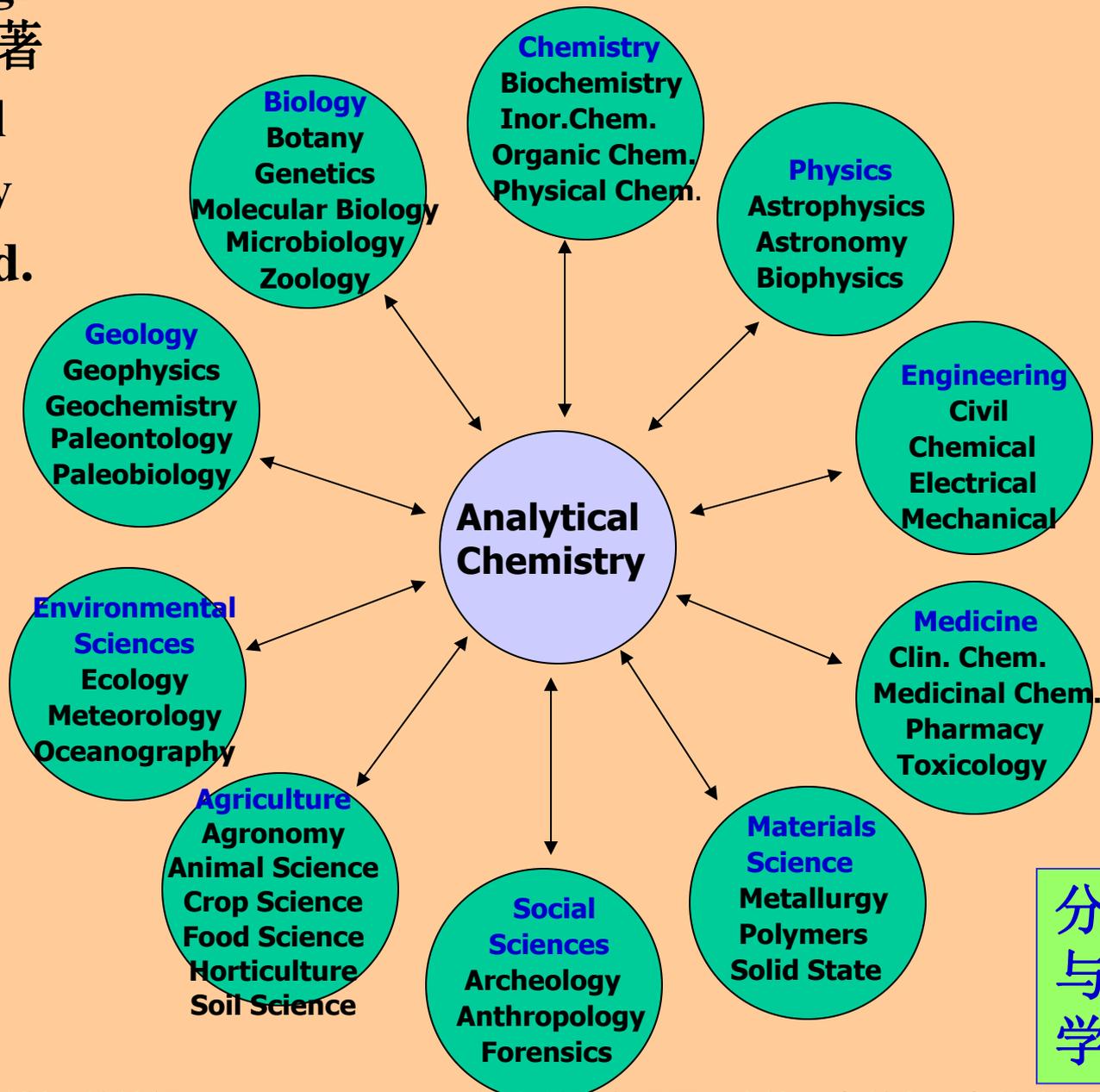
引自美Douglas

A. Skoog等著

Analytical

Chemistry

2000,7th ed.



分析化学
与其他科学
的关系

二、分析化学的定义

*Analytical chemistry
is a science of
measurement and characterization.*

Extracted from:

Laitinen HA, Anal. Chem. 1980,52:605A

*Analytical chemistry
is a science of
instrumentation and measurements.*

Extracted from:

Hieftje GM, Anal. Chem. 2000,72(9):309A

*Analytical chemistry
is a scientific discipline
that develops and applies
methods, instrumentation and strategies
to obtain information on the composition and
nature of matter in space and time.*

Extracted from:

Kellner R, Mermet JM, Otto M, et al. *Analytical Chemistry*, Weinheim, Wiley-Vch, 1998

中译本,分析化学,李克安,金钦汉译,北京:北大出版社,2001

分析化学的发展趋势

Trends in analytical chemistry

一、分析仪器研发

Development of Analytical Instruments

----分析化学研究的重要内容

仪器是现代科学发展的基础：

极谱仪----产生了极谱学； Polarography

光谱仪----产生了光谱学； Spectroscopy

色谱仪----产生了色谱学； Chromatography

质谱仪----产生了质谱学； Mass spectrometry

分析仪器推动分析化学的发展！

二、分析化学的主要应用

Main applications of analytical chemistry

----向生命科学领域转移

Transfer to life science

医学和生物工程：基因组学和蛋白质组学

medicine & bioengineering (遗传编码表达的蛋白质)

食品安全、疾病预防、诊断和治疗

food safety, disease prevention, diagnosis and treatment

目标：分子水平上实时研究生命过程；

了解基因改造的影响；

药物的组合化学合成方法筛选；

现场监测、生物武器等

三、分析方法研究的热点

Investigation hotspots of analytical techniques

----综合形态分析(**comprehensive speciation**)

(元素、成分分析方法的研究将不再是热点)

分子光谱：1. 振动光谱—在线和非侵入检测；

2. 质谱法—组成和结构信息。

电分析法：1. 溶液电化学测定研究；

2. 界面性质研究；

化学成像：显微技术+光谱方法—分子探测器

新技术应用：在体(**in vivo**)、原位(**in site**)、

实时(**real-time**)、非侵入(**not intrusion**)

(计算机、激光、纳米、芯片、光纤、仿生等新技术)

四、离化学越来越远

Far away from chemistry

----分析化学发展的另一个重要趋势

虽然.....但是.....**though...but...**

（许多生命过程都在溶液中进行，溶液化学反应是电化学法和化学发光法获得信号的基础，样品的制备离不开化学反应）

（目前和将来面临的大量极富挑战性的分析问题，化学的作用将越来越小）

非侵入式NIR方法；电子眼、电子鼻；

X-射线光谱法；NMR法；成像技术等

分析化学的“产品”

Products from analytical chemistry

第一类产品：就是“分析测量方法”。把分析化学原理与其他科学领域的理论或技术相结合而发展起来的各种新的分析方法。 **Analytical techniques**

第二类产品：就是“分析测量仪器”。提出新的原理，发展新的仪器应该是分析化学家的本职工作。

Analytical instruments

第三类产品（主要产品）：就是利用自己研制的仪器，依靠自己发明的方法，“解决科学问题”。

To solve the scientific problems

怎样才能是合格的分析化学家？

How to be a qualified Analyst?

- 1. 他首先是化学家 **chemist**
- 2. 他应当是物理学家 **physicist**
- 3. 他还应当是电子工程专家
electronic specialist
- 4. 他还应当是计算机专家
computer specialist
- 5. 他还应当是数学家 **Mathematician**
他还应当是.....**also ...**

关于分析化学的学科体系

Disciplinary system of analytical chemistry

1 分析化学应该摒弃“化学分析”和“仪器分析”的概念，仍沿用经典的“定量分析”和“定性分析”的概念；

Chemical + Instrumental or qualitative + quantitative

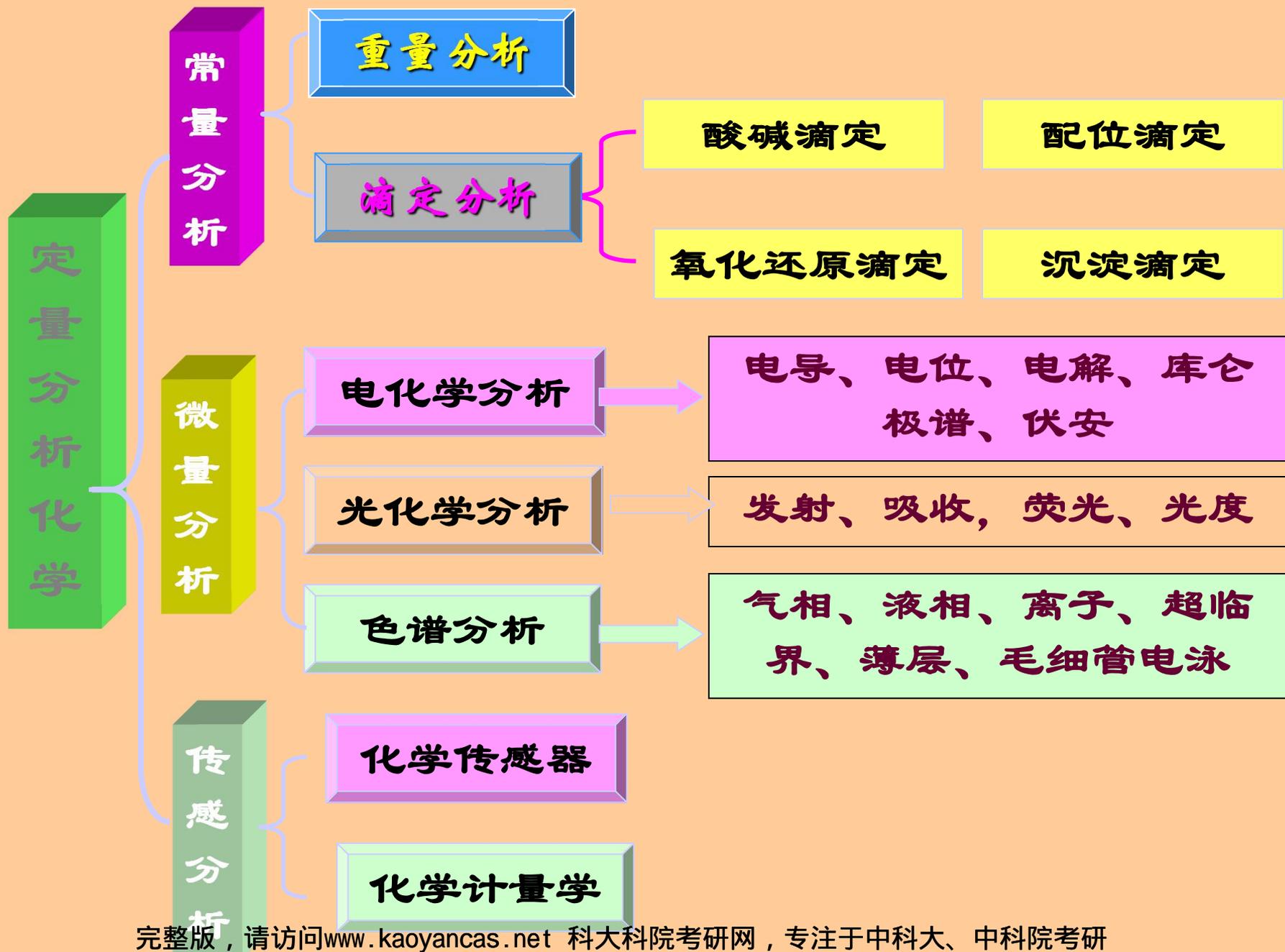
2 分析化学学科应该参照无机、有机、物化的结构特点，应该具有经典教材；

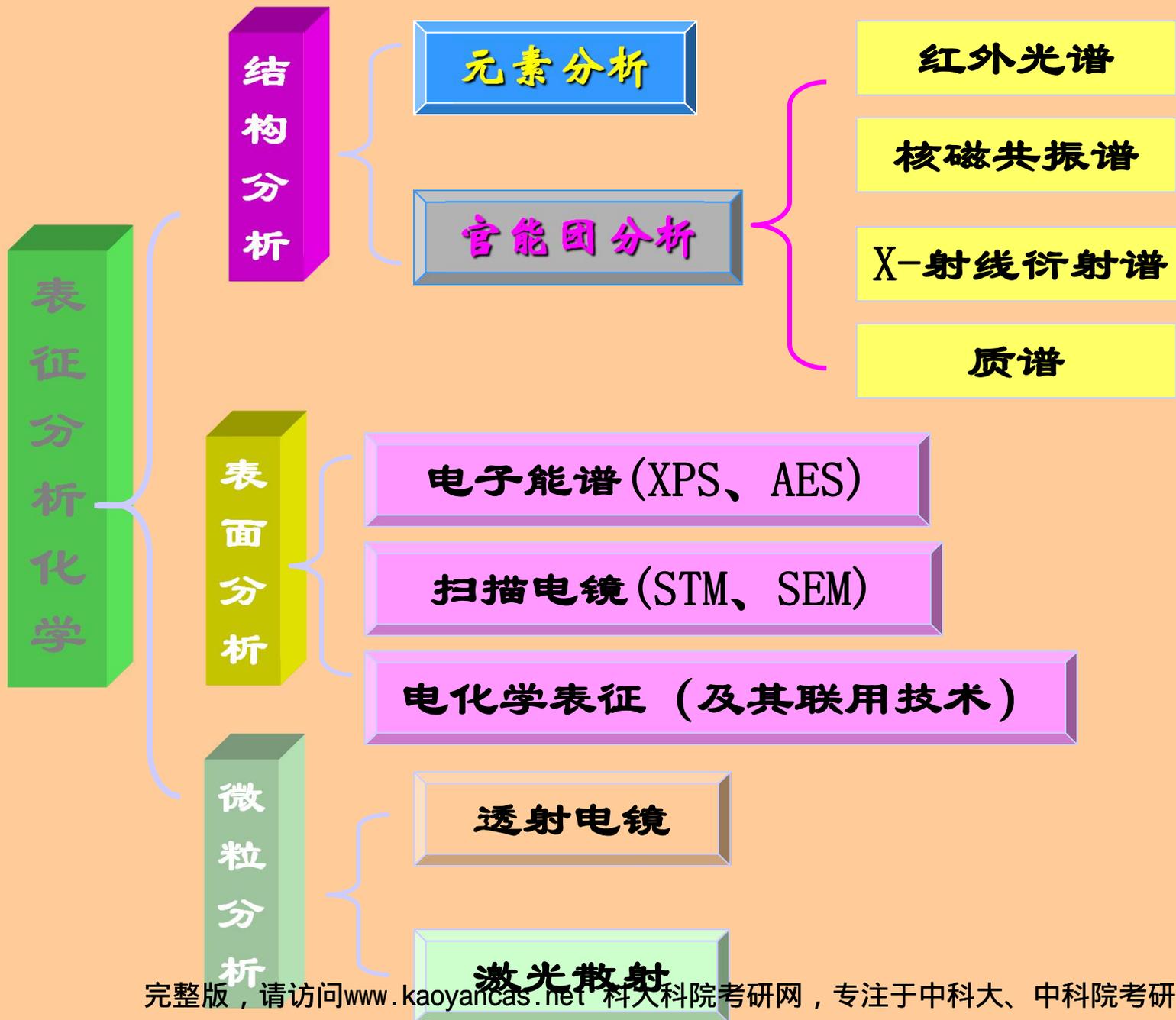
Classic textbook?

3 分析化学教材的结构 structure of textbook

分析化学（上册）为定量分析化学部分；

分析化学（下册）为结构与表面分析化学部分；





定量分析过程

The process of quantitative analysis



常量分析 半微量分析 微量分析

Macro, semi-micro and micro analysis

各种分析方法的试样用量

方法	试样质量	试液体积
常量分析	$>0.1\text{g}$	$>10\text{ ml}$
半微量分析	$0.01 \sim 0.1\text{g}$	$1 \sim 10\text{ ml}$
微量分析	$0.1 \sim 10\text{ mg}$	$0.01 \sim 1\text{ ml}$
超微量分析	$<0.1\text{ mg}$	$<0.01\text{ ml}$

主量分析 次主量分析 痕量分析

待测物占试样量 { $>1\%$ 以上 主量分析
 $0.01 \sim 1\%$ 次主量分析
 $<0.01\%$ 痕量分析

定量分析化学：量的概念 concept of quantity

概念	常量分析	半微量分析	微量分析
固态试样质量/g	1-0.1	0.1-0.01	<0.01
液态试样体积/mL	10-1	1-0.01	<0.01
	常量组分	微量组分	痕量组分
组分含量	>1%	1-0.01%	<0.01

- 常量、微量、痕量 (10^{-6})、超痕量 (10^{-9} - 10^{-12})

克 毫克 微克 纳克 皮克 飞克

10^{-3}

10^{-6}

10^{-9}

10^{-12}

10^{-15}

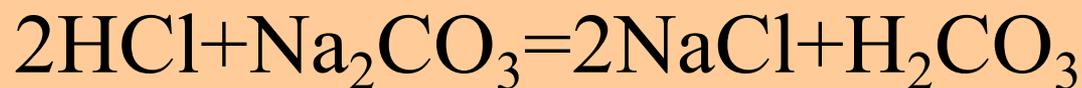
ppm

ppb

ppt

滴定分析法（容量法）

Titrimetry (volumetric methods)



滴定管 buret

化学计量点(sp)

滴定剂 titrant

Stoichiometric point

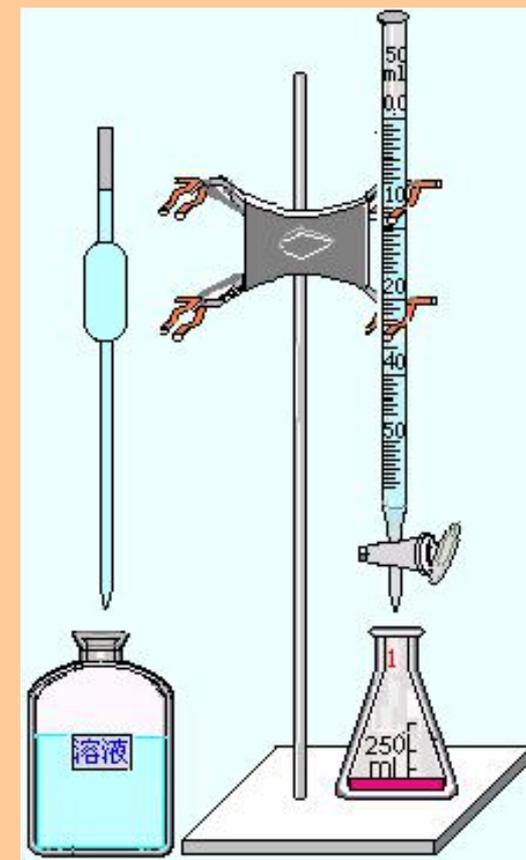
滴定终点(ep)

End point

被滴定溶液

终点误差(E_t)

end point error



滴定反应和滴定方式

Titration reaction and titration manner

1. 按一定的反应式定量进行(99.9%以上);
2. 快(或可加热、催化剂);
3. 有适当的方法确定终点(指示剂)。

直接
滴定

Direct titration

置换滴定：用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(+\text{KI})$

Replacement titration



返滴定： $\text{Al}+\text{EDTA}(\text{过量})$ 、 $\text{CaCO}_3+\text{HCl}(\text{过量})$

Return titration



间接滴定： $\text{Ca}^{2+} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Indirect titration

基准物质和标准溶液

Standard chemicals and solutions

标准溶液： Standard solutions

具有准确浓度的溶液 accurate concentration

1. 直接配制： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KBrO_3
2. 标定法配制： NaOH 、 HCl 、 EDTA 、 KMnO_4 、 I_3^-

基准物质： Standard chemicals

1. 组成与化学式相符($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl)；
2. 纯度 $>99.9\%$ ；
3. 稳定(Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等)

实验室常用试剂分类

Classification of laboratory chemicals in common use

级别	1级	2级	3级	生化试剂
Grade	guarantee	analytical	chemical	biochemical
中文名	优级纯	分析纯	化学纯	
英文标志	GR	AR	CP	BR
标签颜色	绿	红	蓝	咖啡色

标准试剂、高纯试剂、专用试剂（色谱纯、光谱纯）

滴定分析中的体积测量

Volumetric measurement

常用容量分析仪器：

容量瓶(量入式) volumetric flask

移液管(量出式) transfer pipette

滴定管(量出式) burette (buret)

校准方法: correct methods

1. 绝对校准：机械零点与光电零点
2. 相对校准：移液管与容量瓶

滴定分析计算

Titrimetric calculations

分析化学中常用的量和单位

物质的量 n (mol、mmol) amount of substance

摩尔质量 M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) molar mass

物质的量浓度 c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) amount-of-substance
concentration

质量 m (g、mg)，体积 V (L、mL)

质量分数 w (%), 质量浓度 ρ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)

相对分子量 M_r 、相对原子量 A_r

分析结果的表示形式

Expressions of analysis results

1. 以实际存在形式表示
2. 以元素形式表示
3. 以氧化物形式表示
4. 以化合物形式表示
5. 其它表示形式

根据需要或沿用习惯表示方法

被测组分含量的表示方法

Presentations of content of the determined component

1. 固体试样 solid sample

质量分数、质量百分数

2. 液体试样 liquid sample

质量百分数、体积百分数、质量体积百分数、质量浓度

3. 气体试样 gas sample

体积分数、ppm、ppb、ppt.....

标准溶液的配制

Preparation of standard solutions

1: 稀释后标定(NaOH、HCl)

$$n_1 = n_2 \quad c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

2: 用基准物质直接配制($K_2Cr_2O_7$)

准确称量并配成准确体积。

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad c_A = \frac{n_A}{V_A}$$

例： 配制 $0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 250.0mL ，求 $m=?$

解 $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=n\cdot M=c\cdot V\cdot M$
 $=0.01000 \times 0.2500 \times 294.2=0.7354(\text{g})$

通常仅需要溶液浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，做法是：

准确称量 $0.74\text{g}(\pm 10\%) \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物质，于容量瓶中定容，再计算出其准确浓度：

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

滴定分析的计算问题

Calculations of titrimetric analysis

一、溶液的浓度表示方法

两类：准确浓度--标准浓度，4位有效数字

粗略浓度----一般使用的酸、碱、盐、缓冲溶液、指示剂、沉淀剂、显色剂等，1—2位有效数字。

1、物质B的量浓度

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

简称物质B的浓度，单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

一般 c_B 指B的总浓度， $[B]$ 指B的平衡浓度。例如：HAc

$$c_{\text{HAc}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

$m_B(\text{g})$ 、 $M_B(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$ 、 $n_B(\text{mol})$ 、 $c_B(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 V 之关系：

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V}$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = c_B \cdot V$$

$$m_B = n_B \cdot M_B = c_B \cdot V \cdot M_B$$

2、物质B的质量浓度

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

单位： $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

$\rho_{\text{NaCl}}=10.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ -----怎么配制？

- (1) 称取10.00gNaCl加入1升水中；
- (2) 称取10.00gNaCl用水溶解后，稀释至1升。

描述：1升NaCl溶液中含10.00gNaCl？

1升水中含10.00gNaCl？

3、物质B的质量摩尔浓度

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

m_A —溶剂的质量

优点：不受温度影响

缺点：使用不便

单位： $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{mmol}\cdot\text{kg L}^{-1}$ 、

$\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

4、物质B的质量分数

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

m —溶液的质量

优点：不受温度影响

缺点：使用不便

单位：无量纲(m/m)

10g NaCl + 90g H₂O

$$w_B = \frac{10}{10+90} = 0.10 = 10\%$$

5、物质B的体积分数

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V}$$

$\varphi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 50\%$

量取500ml C₂H₅OH 稀释至1000mL

不是：500ml C₂H₅OH + 1000mL H₂O

6、滴定度

—1mL滴定剂标准溶液相当于被测物质的质量

$$T_{A/B} = \frac{m_B}{V} \quad \text{单位: } \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

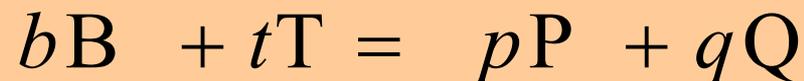
7、稀释度1+x (1:x)

1体积的原装液体试剂用x体积的水稀释而成

二、滴定分析结果的计算

已知： n_B 、 M_B 、 m_B 、 c_B 和 V ，计算被测物质的含量

1、换算因数的确定ascertain of conversion factor



滴定终点时有 (等物质的量规则)

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

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

$$\therefore c_{\text{B}} V_{\text{B}} / c_{\text{T}} V_{\text{T}} = b / t$$

$$c_{\text{B}} V_{\text{B}} = \frac{b}{t} c_{\text{T}} V_{\text{T}}$$

b/t称为换算因子 (计量比)

2 被测组分含量的计算

$$w(\text{B})\% = \frac{m_{\text{B}}}{m_{\text{S}}} \times 100$$

$$m_{\text{B}} = n_{\text{B}} M_{\text{B}} = \frac{b}{t} c_{\text{T}} V_{\text{T}} M_{\text{B}}$$

$$w(\text{B})\% = \frac{\frac{b}{t} c_{\text{T}} V_{\text{T}} M_{\text{B}}}{m_{\text{S}}} \times 100$$

通常 V_{T} 的单位是 mL, 所以

$$w(\text{B})\% = \frac{\frac{b}{t} c_{\text{T}} V_{\text{T}} M_{\text{B}}}{m_{\text{S}} \times 1000} \times 100$$

3 溶液浓度的换算

(1) 标准溶液的滴定度和量浓度的换算

$$T_{T/B} = \frac{m_B}{V_T}, \quad m_B = n_B M_B = \frac{b}{t} c_T V_T M_B$$

$$T_{T/B} = \frac{m_B}{V_T} = \frac{b}{t} c_T M_B$$

通常 V_T 的单位是mL,所以

$$T_{T/B} = \frac{\frac{b}{t} c_T M_B}{1000} \quad (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$$

(2) 质量浓度和量浓度的换算

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} = \frac{n_B M_B}{V} = c_B M_B \quad (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

例1 称取基准物质草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.3802g ，溶于水，用 NaOH 溶液滴定至终点，消耗 NaOH 溶液 25.50mL 。求此 NaOH 溶液的量浓度。

解：此滴定反应为



计量比 $b/t=1/2, \quad n_{\text{NaOH}} = 2n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2}$

所以

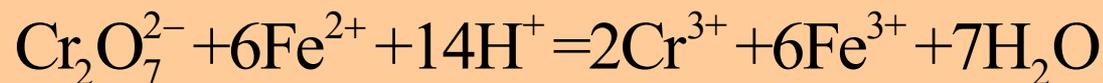
$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times 2 = \frac{0.3802 \times 1000}{126.07 \times 25.50} \times 2$$
$$= 0.2365 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

例2 吸取25.00mL 0.1000mol·L⁻¹的K₂Cr₂O₇溶液，移入250mL容量瓶内，用水稀释至刻度，求稀释后的K₂Cr₂O₇溶液的量浓度及其对Fe的滴定度。

解： 稀释后的浓度为

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} = \frac{0.1000 \times 25.00}{250} = 0.01000 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

对Fe的滴定反应为



计量比 $b/t=6/1$, $n_{\text{Fe}^{2+}} = 6n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$

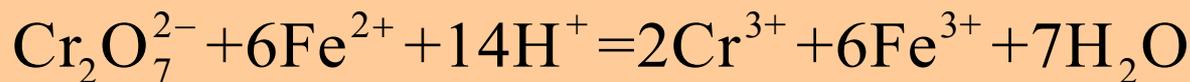
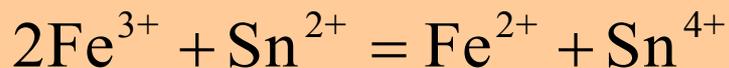
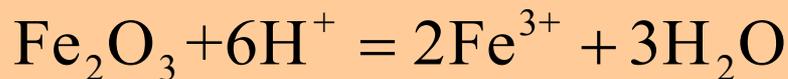
所以

$$T_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Fe}^{2+}} = \frac{6c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} M_{\text{Fe}}}{1000} = \frac{6 \times 0.01000 \times 55.85}{1000}$$

$$= 0.003351 \text{ (g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{)}$$

例3 称取铁矿石试样0.3348g，酸溶，以 SnCl_2 把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，用 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至终点，耗去22.60mL，计算试样中 Fe_2O_3 的质量百分数。

解： 相关反应为



计量比 $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 3 / 1$

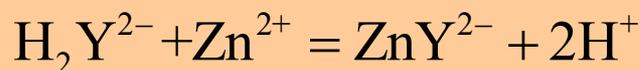
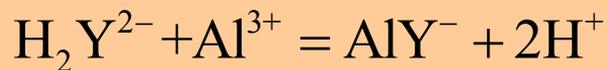
即 $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$

所以
$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)\% = \frac{3c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_s \times 1000} \times 100$$

$$= \frac{3 \times 0.02000 \times 22.60 \times 159.7}{0.3348 \times 1000} = 64.68$$

例4 测定铝含量时，称取试样0.2246g，溶解后，加入0.2036 mol·L⁻¹EDTA标准溶液50mL，调节酸度并加热使Al³⁺完全反应，过量的EDTA用0.02165mol·L⁻¹的Zn²⁺标准溶液返滴定至终点，消耗Zn²⁺标准溶液23.20mL，计算试样中Al₂O₃的质量百分数。

解：EDTA与Al³⁺和Zn²⁺的反应为



计量比 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} / n_{\text{EDTA}} = 1/2$

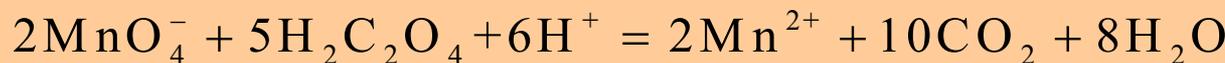
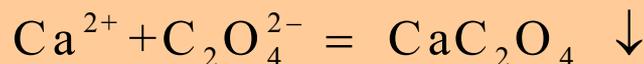
即 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2} n_{\text{EDTA}}$

返滴定 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)\% = \frac{\frac{1}{2}(c_{\text{EDTA}}V_{\text{EDTA}} - c_{\text{Zn}^{2+}}V_{\text{Zn}^{2+}}) \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_{\text{S}} \times 1000} \times 100$

$$= \frac{\frac{1}{2}(0.02036 \times 50.00 - 0.02165 \times 23.20) \times 101.96}{0.2246 \times 1000} = 11.7$$

例5 吸取25.00mL Ca盐溶液，加入适当过量的Na₂C₂O₄溶液，使Ca²⁺完全形成CaC₂O₄沉淀。将沉淀过滤洗净，用酸溶解，用0.1800 mol·L⁻¹的KMnO₄标准溶液滴定至终点，消耗25.50mL。计算原始钙盐溶液中Ca²⁺的质量浓度。

解： 相关反应为



得，

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-}$$

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{Ca}^{2+}} M_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{5}{2} c_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{MnO}_4^-} M_{\text{Ca}^{2+}} \quad (\text{g})$$

所以

$$\rho_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{V_{\text{S}}} \times 1000 = \frac{5}{2} c_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{MnO}_4^-} M_{\text{Ca}^{2+}} \quad (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$= \frac{5}{2} \times 0.1800 \times 25.50 \times 40.08 = 18.40 \quad (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

作业 Home work

First home work

Page 81 in textbook

Questions: 5,8,9,11