

## 第三章 滴定分析法概论

3.1 滴定分析特点和方法分类

3.2 滴定反应条件及滴定方式

3.3 标准溶液及其浓度表示法

3.4 滴定分析结果计算



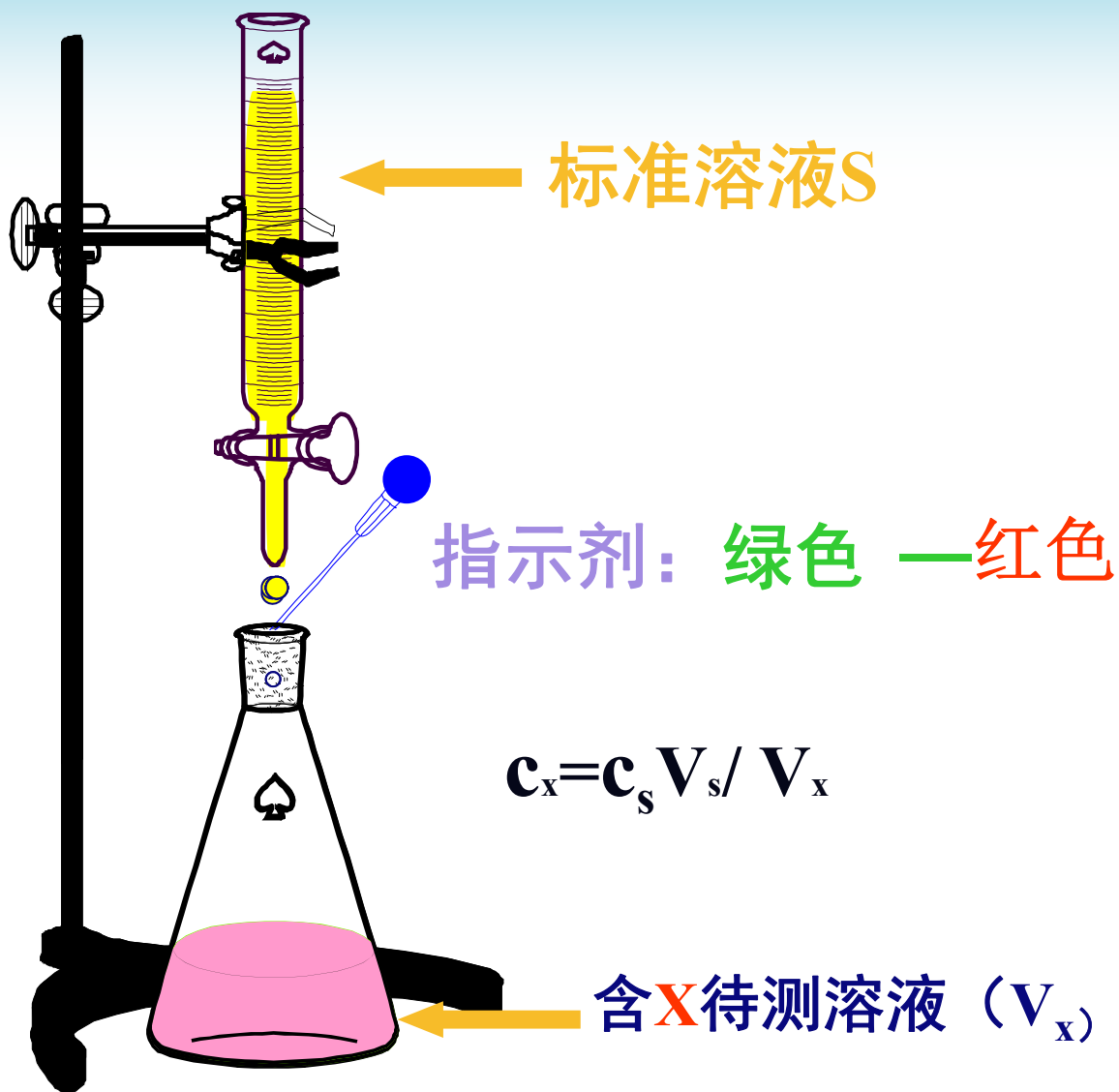
## 3.1 滴定分析特点和方法分类

### 3.1.1 滴定分析的基本概念及特点

#### 滴定分析法：

将一种已知准确浓度的试剂溶液滴加到待测物质的溶液中，直到所滴加的试剂与待测物质按化学计量关系定量反应完全为止，然后根据试液的浓度和体积，通过定量关系计算待测物质含量的方法。

滴定过程 (以反应:  $S+X=A+B$ 为例)





## 基本术语

**标准溶液：已知准确浓度的试剂溶液**

**滴定剂：滴加的溶液（标准溶液）**

**滴定：将滴定剂通过滴定管滴入待测溶液中的过程。**

**指示剂：滴定分析中能发生颜色改变而指示终点的试剂。**

## 基本术语

**化学  
计量点**

**滴定剂与待测溶液按化学计量关系反应完全的那一点（理论）。**

**滴定  
终点**

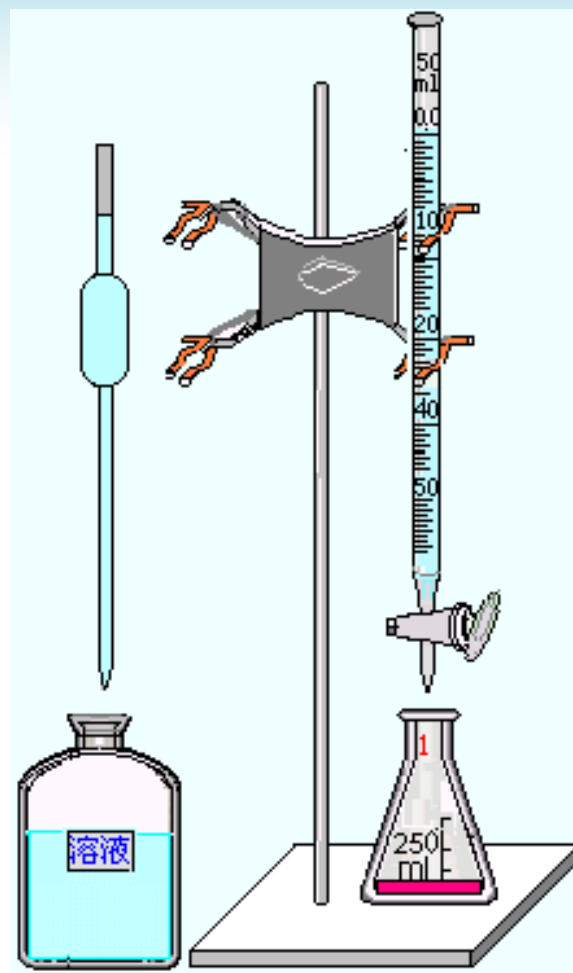
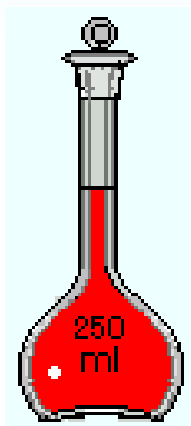
**滴定分析中指示剂发生颜色改变的那一点（实际）。**

**终点  
误差**

**由于滴定终点与化学计量点不一致而造成的误差。**



# 基本装置



## ●● 滴定分析法的特点

### 滴定分析法的特点

- 常量分析（含量 $>1\%$ ）。
- 准确度较高，误差**0.1%**。
- 仪器简单、操作方便。
- 应用范围广。



## 3.1.2 滴定分析法分类

✚ (1) 按化学反应类型及使用的溶剂不同分类：

1) 酸碱滴定

络合滴定

氧化-还原滴定

沉淀滴定

2) 非水滴定法：水以外的有机溶剂中进行





## (2) 按滴定方式分类：

直接滴定法

间接滴定法

返滴定法

置换滴定法



### 3.1.3 滴定分析法特点

- ❖ (1) 用于组分含量在1%以上的常量组分的分析测定；
- ❖ (2) 快速、简便、准确度高（相对误差 < 0.2%）；
- ❖ (3) 应用范围广。



## 3.2 滴定反应条件及滴定方式

### 3.2.1 滴定反应对化学反应的要求:

- (1) 反应必须按一定的反应方程式进行；**
- (2) 反应必须定量地进行完全，要求达99.9%以上；**
- (3) 反应速度要快，对速度慢的反应有加快措施；**
- (4) 有合适的指示终点的方法。**



## 3.2.2 滴定的主要方式

### (1) 直接滴定法

**凡满足上述滴定反应条件，均可利用标准溶液直接滴定待测物质。**



## (2) 返滴定法 ( 剩余滴定法 )

**适用对象：反应较慢、难溶于水的固体试样  
或无合适指示剂**

**方法：先往待测溶液中准确加入过量标准溶液，使之与试液中的待测物质或固体试样进行反应，待反应完成以后，再用另一种标准溶液滴定剩余的标准溶液的方法。**

例1

$\text{Al}^{3+}$  + 定量、过量EDTA标液

剩余EDTA

$\text{Zn}^{2+}$ 标液

返滴定



例2：固体 $\text{CaCO}_3$  + 定量、过量HCl标液

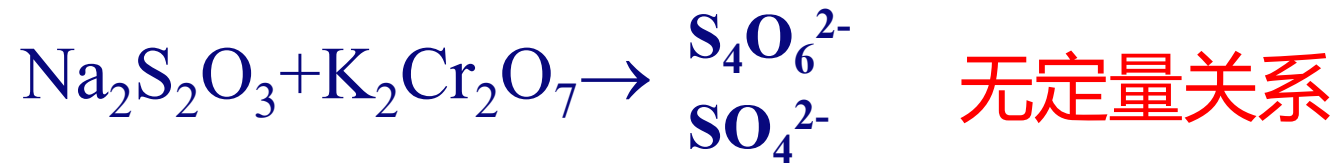
剩余HCl标液 NaOH标液

返滴定



### (3) 置换滴定法

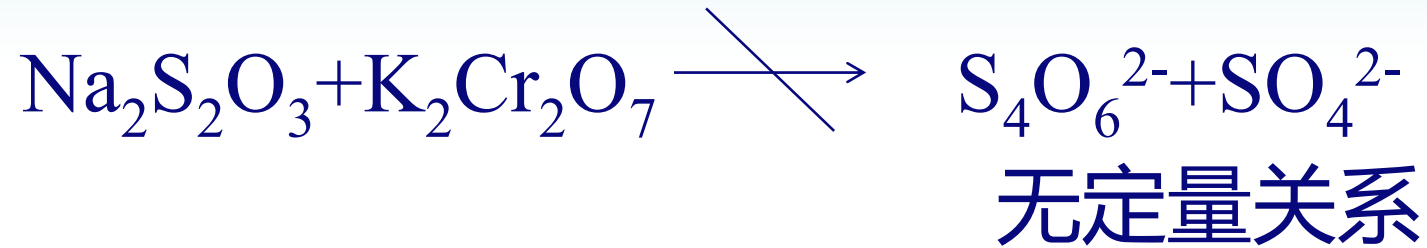
**适用对象：无明确定量关系的反应(待测组分参与的反应不按一定反应式进行或伴有副反应)**



**方法：先用适当试剂与待测物质反应，定量置换出另一种物质，再用标准溶液去滴定该物质的方法**



例3:



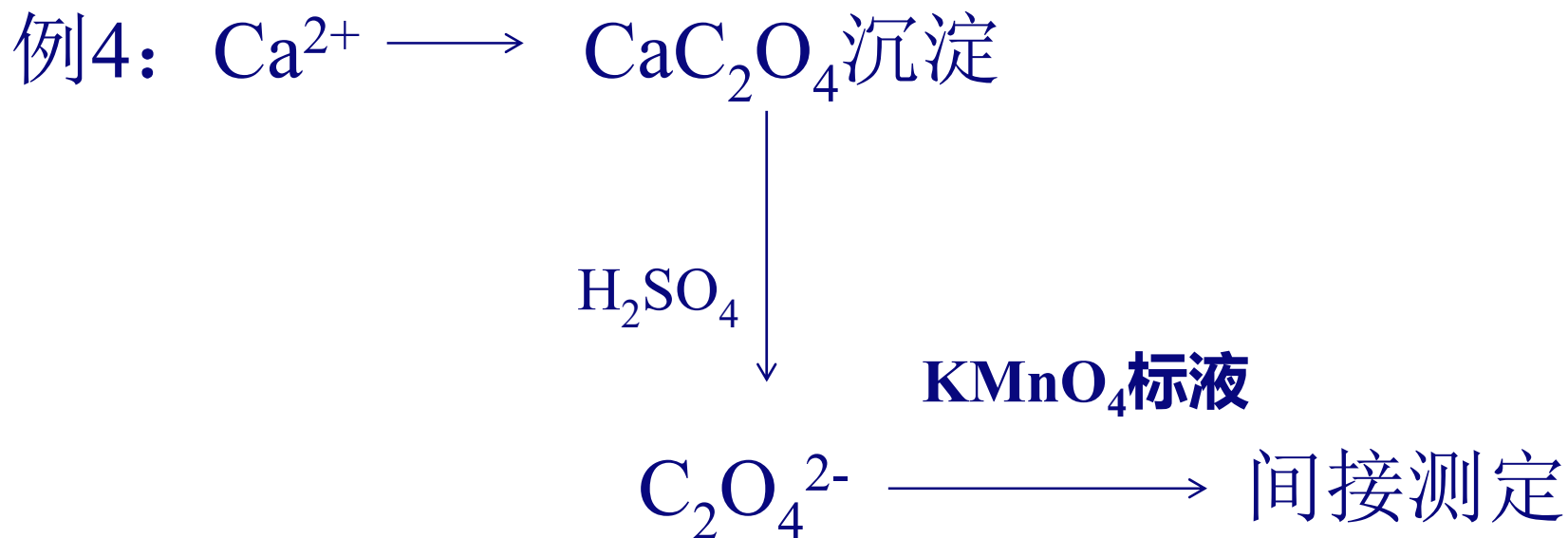
**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标液**      淀粉指示剂

↓  
深蓝色消失



## ☉☉ (4) 间接滴定法

**适用对象：被测物质不能与滴定剂直接起化学反应，但可通过其它反应，以滴定法间接进行测定。**





## 3.3 标准溶液及其浓度表示法

### 3.3.1 基准物质

基准物质：能用于直接配制或标定标准溶液的物质

#### 对基准物质的要求

- ① 实际组成与其化学式完全相符，如含结晶水，结晶水的含量也应符合化学式，如 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。
- ② 纯度高，质量分数 $>99.9\%$
- ③ 性质稳定。不分解、不吸潮、不吸收 $\text{CO}_2$ 、不失去结晶水。
- ④ 具有较大的摩尔质量，以减少称量的相对误差



## 3.3.2 标准溶液浓度的表示方法

➤ 物质的量浓度: 单位体积溶液所含物质的量

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (\text{mol}) \text{ 或 } (\text{mmol})$$

$$C_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B}{M_B V_B} \quad (\text{mol/L}) \text{ 或 } (\text{mmol/L})$$

➤ 滴定度 :

**T**<sub>待测物/滴定剂</sub> : 指每毫升标准溶液相当于待测组分的质量。

$$(\text{g/mL}) \text{ 或 } (\text{mg/mL})$$



例如:  $T_{Fe/KMnO_4} = 0.007590 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

表示 1mL  $KMnO_4$  标准溶液相当于 0.007590g Fe。

$$m_{Fe} = T_{Fe/KMnO_4} \times V_{KMnO_4}$$



## 3.3.3 标准溶液的配制

### 配制方法

#### 直接配制法

基准物质

**某物质** → 称量 → 溶解 → 定量转移  
至容量瓶 → 稀释至刻度 → 根据称  
量的质量和体积计算标准溶液的准  
确浓度。  
(基准溶液)



**例5：**欲配制 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的标准溶液  
 $250.0 \text{ mL}$ ，应称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 多少克？

**解：**

$$\begin{aligned} m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} &= n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \\ &= c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \\ &= \mathbf{0.02000 \times 0.2500 \times 294.2} \\ &= \mathbf{1.471(g)} \end{aligned}$$



通常仅需溶液的浓度为**0.02 mol·L<sup>-1</sup>**左右，一般做法是准确称量**1.47 g (±10%)** **K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**基准物质，于容量瓶中的定容，再计算出其准确浓度

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



## 间接配制法

**标定法：**先将其配制成一种近似于所需浓度的溶液，然后利用基准物质或用一种已知准确浓度的标准溶液来确定未知溶液准确浓度的方法。





### (3) 标准溶液配制一般规定

- ①制备标准溶液用水应符合GB6682中**三级水**的规格；
- ②所用试剂的纯度应在**分析纯**以上；
- ③所用分析天平的砝码、滴定管、容量瓶及移液管均需定期**校正**；
- ④标定标准溶液的试剂为**基准试剂**，制备标准溶液的试剂为**分析纯**以上试剂；
- ⑤制备标准溶液的浓度系指**20°C**时的浓度，在标定和使用时，若温度有异，须校正。



## **(4) 配制溶液注意事项**

- ①所用的溶液应用纯水配制，容器应用纯水洗3次以上。**
- ②溶液用带塞的试剂瓶盛装；见光易分解的溶液要装在棕色瓶中；挥发性试剂配制的溶液，瓶塞要严密；见空气易变质及放出腐蚀性气体的溶液要盖紧，长期存放时要蜡封；浓碱液用塑料瓶装，如装在玻璃瓶中，要用橡皮塞塞紧。**
- ③每瓶试剂溶液必须标明名称、规格、浓度和配置日期的标签。**



## 3.4 滴定分析结果计算

### 3.4.1 被测物的物质的量 $n_A$ 与滴定剂的物质的量 $n_B$ 的关系

❖ 滴定剂B与被测物质A之间的计量关系

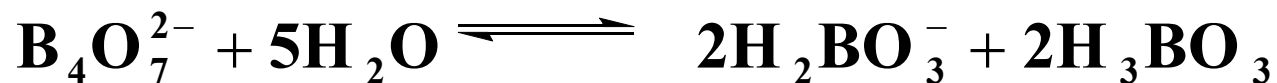


$$n_A : n_B = a : b$$

$$n_A = \frac{a}{b} n_B$$



例6：用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 标定 $\text{HCl}$ ，标出二者物质的量的关系。

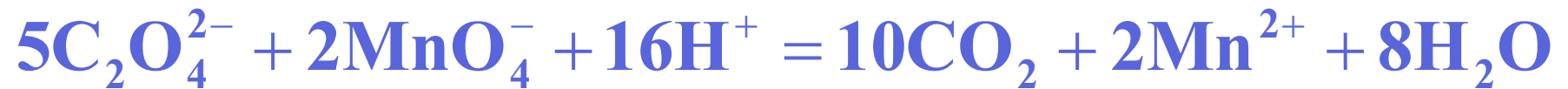


综合得： $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 4\text{H}_3\text{BO}_3$  则：

$$n_{\text{HCl}} = 2n_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$$

## 例 7

❖ 用草酸标准溶液标定高锰酸钾溶液



$$n_{\text{MnO}_4^-} : n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2 : 5$$

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{2}{5} n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$



## 3.4.2 滴定分析计算原理

(1) 三个基本公式:

$$C = \frac{n}{V}$$

$$n = \frac{m}{M} \times 1000$$

$$n_{\text{A}} : n_{\text{B}} = a : b$$

☉☉ (2)标准溶液浓度的计算:

液—液标定:

$$n_A = \frac{a}{b} n_B$$

$$c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B$$

用基准物标定:

$$c_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{\frac{m_A}{M_A} \times 1000}{V_A}$$

直接配制:

$$c_A = \frac{\frac{a}{b} n_B}{V_A} = \frac{\frac{a}{b} \frac{m_B}{M_B} \times 1000}{V_A}$$



### (3)百分含量的计算:

$$\begin{aligned}(w(\mathbf{A}),\%) &= \frac{m_{\mathbf{A}}(\mathbf{g})}{m_{\mathbf{s}}(\mathbf{g})} \times 100\% \\ &= \frac{n_{\mathbf{A}}(\mathbf{mmol})M_{\mathbf{A}}(\mathbf{g}\cdot\mathbf{mol}^{-1})}{m_{\mathbf{g}}(\mathbf{g}) \times 1000} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{a}{b} n_{\mathbf{B}}(\mathbf{mmol})M_{\mathbf{A}}(\mathbf{g}\cdot\mathbf{mol}^{-1})}{m_{\mathbf{g}}(\mathbf{g}) \times 1000} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{a}{b} c_{\mathbf{B}}(\mathbf{mol}\cdot\mathbf{L}^{-1})V(\mathbf{mL})M_{\mathbf{A}}(\mathbf{g}\cdot\mathbf{mol}^{-1})}{m_{\mathbf{s}}(\mathbf{g}) \times 1000} \times 100\%\end{aligned}$$





例8：用硼砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ， $M$ 为381.4）标定盐酸浓度，天平准称硼砂0.5012g，滴定时用去HCl溶液27.14mL，计算盐酸浓度。

解：根据例6得： $n_{\text{HCl}} = 2n_{\text{硼砂}}$   
即

$$(cV)_{\text{HCl}} = 2 \left( \frac{m}{M} \right)_{\text{硼砂}} \times 1000$$

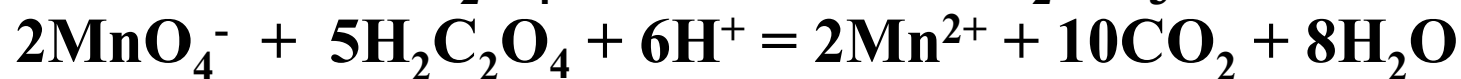
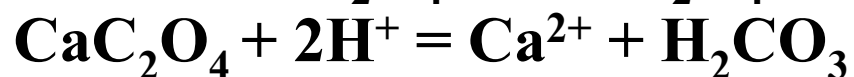
所以，

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2 \times 0.5012 \times 1000}{381.4 \times 27.14} = 0.09683 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$



例9：高锰酸钾间接滴定法测定 $\text{Ca}^{2+}$ 。称取含钙试样0.5122g，溶解后调节pH为5.7，加入草酸使生成草酸钙沉淀。沉淀经过滤，洗涤，酸化溶解，再用浓度为 $0.05012\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定至终点，用去 $\text{KMnO}_4$ 溶液22.50mL。计算试样中钙含量。

解：反应方程式为： $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4$



根据化学计量关系得：

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4}$$

$$\text{所以 } \text{Ca}\% = \frac{\frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Ca}}}{M_s \cdot 1000} \times 100\% = \frac{\frac{5}{2} \times 0.05012 \times 22.50 \times 40.08}{0.5122 \times 1000} \times 100\%$$

$$= 22.06\%$$