



药品



第三章

滴定分析法基础知识

作者姓名：何文涓

作者单位：无锡卫生高等职业技术学校



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE



目录



第一节 滴定分析概述



第二节 基准物质与滴定液



第三节 滴定分析计算



◆ 本章重点：

滴定分析法的基本概念；滴定分析法的基本条件；滴定液；滴定度；滴定分析计算的公式和应用。

◆ 本章难点：

滴定分析计算的公式和应用。

◆ 本章考点：

滴定分析法的基本概念；物质的量浓度概念和计算；滴定度的概念和计算；滴定液的配制和标定；滴定分析各式计算和应用。

学习目的

通过本章学习，掌握滴定分析法的基本概念；物质的量浓度概念和计算；滴定度的概念和计算；滴定液的配制和标定；滴定分析各式计算和应用。
为学习本课程的后续内容和药物分析等专业课程打好基础。

知识要求

掌握滴定分析法的基本术语及条件、滴定液浓度的表示、滴定液的配制和标定方法、滴定分析的有关计算。
熟悉滴定分析法的分类和滴定方式以及基准物质的条件。
了解滴定分析法的特点。



第一节 滴定分析概述



一、滴定分析法的基本概念及分类

(一) 滴定分析法的基本概念

- **滴定分析法**：是将一种已知准确浓度的试剂溶液(即滴定液)，滴加到被测物质的溶液中，直到所加的滴定液与被测物质按化学计量关系定量反应完全为止，根据所滴加的滴定液的浓度和体积，计算出被测物质含量的方法。
- **滴定液**：是指已知准确浓度的试剂溶液，又称标准溶液。
- **滴定**：是指滴定液从滴定管滴加到被测物质中的过程。
- **化学计量点**：当滴加的滴定液与被测物质的量之间正好符合化学反应式所表示的计量关系时，称反应到达化学计量点（简称计量点，以 sp 表示）。



- **指示剂**：在滴定过程中，通常在被测溶液中加入一种辅助试剂，利用它的颜色变化指示化学计量点的到达，这种辅助试剂称为指示剂。
- **滴定终点**：是指滴定过程中，指示剂恰好发生颜色变化的转变点，称作滴定终点（以 e_p 表示）。
- **终点误差**：滴定终点是实验测量值，而化学计量点是理论值，两者往往不一致，它们之间存在很小的差别，由此造成的误差称为终点误差（或称滴定误差）。



案例分析

化学计量点是理论终点，滴定终点是指示剂恰好发生颜色变化的转变点。

例如：氢氧化钠滴定液滴定盐酸溶液，当恰好到达化学计量点时，理论终点到了，此时pH应为7，如果采用酚酞为指示剂，酚酞在pH为7时是无色的，在pH为9~10时才能变为红色，因此，理论终点到达之后，应继续滴加氢氧化钠滴定液使被测溶液的pH由7变至10，此时溶液使酚酞变红，即滴定终点到了。继续滴加的少量氢氧化钠滴定液，就是理论终点与滴定终点之间的误差。

不同的反应类型和指示剂，终点误差大小不同，误差较小时，忽略不计，误差较大时必须做空白试验校正。



(二) 滴定分析法的基本条件

- 反应必须按化学反应式定量完成，完成程度要求达到99.9%以上，不能有副反应发生。
- 反应速率要快，反应要求在瞬间完成，对于反应速率较慢的反应，必须有适当的方法加快反应速率，如采取加热或加催化剂等措施来加快反应速率。
- 必须有适宜的指示剂或简便可靠的方法确定终点。



二、滴定分析法的分类与滴定方式

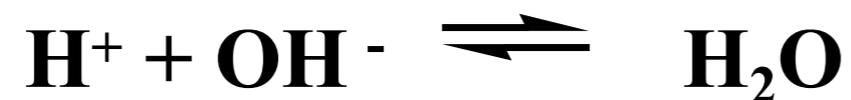
(一) 滴定分析法的分类

依据化学反应类型不同，可将滴定分析法分为下列四大类：

1. 酸碱滴定法

以酸碱中和反应为基础的分析方法。其滴定反应的特点是无外观变化，

反应实质可用下式表示：





(一) 滴定分析法的分类

2. 氧化还原滴定法

是以氧化还原反应为基础的分析方法。氧化还原反应是基于电子转移的反应，反应机制及过程较为复杂，主要有碘量法、高锰酸钾法、亚硝酸钠法等。如高锰酸钾法：





(一) 滴定分析法的分类

3. 配位滴定法

是以配位反应为基础的分析方法。主要是利用氨羧配位剂（常用EDTA）

与金属离子生成稳定的配合物，其基本反应可用下式表示：



M代表金属离子，Y代表EDTA配位剂。



(一) 滴定分析法的分类

4. 沉淀滴定法

是以沉淀反应为基础的分析方法。其滴定反应的特点是生成难溶性的沉淀，如银量法：



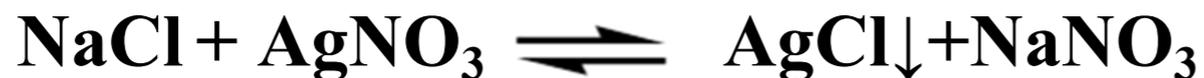
X⁻代表Cl⁻、Br⁻、I⁻及SCN⁻等离子。



(二) 滴定分析法的滴定方式

1. 直接滴定法

指滴定液直接滴加到被测物质溶液中的一种滴定方法。只要符合滴定分析法的基本条件的化学反应，都可应用直接滴定法进行滴定。例如，以HCl滴定液滴定NaOH溶液，以AgNO₃滴定液滴定NaCl等均属于直接滴定法。





(二) 滴定分析法的滴定方式

2. 返滴定法

如果被测物质是不易溶解的固体或滴定反应的速率慢，则可以先加入准确、过量的滴定液至被测物质中，待反应完全后，用另一种滴定液滴定剩余的滴定液，这种滴定方式为返滴定法（或称剩余滴定法）。如固体碳酸钙的测定，可先加入准确、过量的盐酸滴定液，待反应完全后，再用氢氧化钠滴定液滴定剩余的盐酸滴定液。反应如下：





(二) 滴定分析法的滴定方式

3. 置换滴定法

如果被测物质与滴定液的化学反应没有确定的计量关系或伴有副反应发生，则可先用某种试剂与被测物质发生反应，置换出与被测物质有一定计量关系的另一种物质，再用滴定液滴定置换出的物质，这种滴定方式为置换滴定法。例如， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之间发生反应时反应无确定的计量关系，因此，不能用直接滴定法滴定，可改用置换滴定法。利用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性条件下氧化 KI 定量置换出 I_2 ，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定液滴定置换出的 I_2 ，即可根据消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的量，确定置换出的 I_2 的量，从而计算 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的量。其反应如下：





(二) 滴定分析法的滴定方式

4. 间接滴定法

如被测物质不能与滴定液直接反应，则可以先加入某种试剂与被测物质发生反应，再用适当的滴定液滴定其中的一种生成物，间接测定出被测物质的含量，这种滴定方式为间接滴定法。例如，测定 CaCl_2 的含量时，由于钙盐不能直接与 KMnO_4 滴定液反应，可先加过量 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，使 Ca^{2+} 定量沉淀为 CaC_2O_4 ， CaC_2O_4 经过滤洗涤后用 H_2SO_4 溶解，生成具有还原性的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，再用 KMnO_4 滴定液滴定生成的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，间接算出 CaCl_2 的含量。其主要反应式如下：





课堂互动

说出置换滴定法与间接滴定法的区别，试各举一例。

小结

1. 滴定分析法的重要术语

滴定分析法：是将一种已知准确浓度的试剂溶液，滴加到被测物质的溶液中，直到所加的滴定液与被测物质按化学计量关系定量反应完全为止，根据所滴加的滴定液的浓度和体积，计算出被测物质含量的方法；

滴定液：是指已知准确浓度的试剂溶液；

化学计量点：当滴加的滴定液与被测物质的量之间正好符合化学反应式所表示的计量关系时，即到达化学计量点；

滴定终点：是指滴定过程中，指示剂恰好发生颜色变化的转变点，称作滴定终点；

终点误差：滴定终点是实验测量值，而化学计量点是理论值，两者往往不一致，它们之间存在很小的差别，由此造成的误差称为终点误差。

2. 滴定反应必须符合的基本条件

①反应必须按化学反应式定量完成；②反应速率要快，要求在瞬间完成；③必须有适宜的指示剂或简便可靠的方法确定终点。



第二节 基准物质与滴定液





一、基准物质

基准物质是一种高纯度的、组成与化学式高度一致的、化学性质稳定的物质，能用于直接配制滴定液或标定滴定液。

基准物质必须符合下列要求：

- ▶ 1. 物质的组成要与化学式完全符合，若含结晶水，其数目也应与化学式符合，如硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等。
- ▶ 2. 物质的纯度要高，质量分数不低于0.999。
- ▶ 3. 物质的性质要稳定，应不分解、不潮解、不风化、不吸收空气中的二氧化碳和水、不被空气中的氧氧化等。
- ▶ 4. 物质的摩尔质量要尽可能大，以减小称量误差。



课堂活动

为什么说物质摩尔质量大可以减小称量误差，试举例说明。



二、滴定液

(一) 滴定液浓度的表示方法

1. 物质的量浓度

滴定液的浓度常用物质的量浓度表示，物质的量浓度是指单位体积滴定液中所含溶质B的物质的量，简称浓度，以符号 c_B 表示，即

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

式中， c_B 为B物质的量浓度，单位是mol/L， n_B 为物质B的物质的量，单位为mol； V 为溶液的体积，单位为L。



- 物质的量，是表示以一特定数目的基本单元粒子为集体的，与基本单元的粒子数成正比的物理量。

$$n_{\text{B}} = \frac{m_{\text{B}}}{M_{\text{B}}} \quad \text{式 (3-2)}$$

式中， n_{B} 为B物质的物质的量，单位为mol； m_{B} 为B物质的质量，单位为g； M_{B} 为B物质的摩尔质量，单位是g/mol。



例3-1 1L氢氧化钠溶液中含氢氧化钠4g, 计算氢氧化钠溶液的物质的量浓度。

解: NaOH的摩尔质量是40.00g/mol, 根据式 (3-2) , 则

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{4}{40.00} = 0.1 \quad (\text{mol})$$

根据式 (3-1) , 则

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0.1}{1} = 0.1 \quad (\text{mol/L})$$

答: 该NaOH溶液的物质的量浓度为0.1mol/L。



2. 滴定度

在日常分析工作中，也常用滴定度表示滴定液的浓度。

- 滴定度是指每毫升滴定液相当于被测物质的质量，以 $T_{T/A}$ 表示，其中右下角斜线上方的T表示滴定液的分子式，斜线下方的A表示被测物质的分子式。滴定度与被测物质质量的关系式为：

$$m_A = T_{T/A} \cdot V_T \quad \text{式 (3-3)}$$

式中， m_A 为被测物质A的质量，单位为g； V_T 为滴定液T的体积，单位为ml； $T_{T/A}$ 即为每毫升T滴定液相当于被测物质A的质量，其单位为g/ml。

由于用滴定度计算被测物质的含量较为简便，因此，在药物分析中应用较广泛。



例3-2 已知 $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0.004\ 000\text{g/ml}$ ，用该浓度的盐酸滴定液测定NaOH溶液的质量，滴定终点时消耗HCl滴定液为20.00ml，计算被测溶液中NaOH的质量。

解：根据式 (3-3) ， 则
$$m_{\text{NaOH}} = T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} \cdot V_{\text{HCl}}$$
$$= 0.004\ 000 \times 20.00 = 0.080\ 00\ (\text{g})$$

答：被测溶液中NaOH的质量为0.08000g。



知识链接

滴定度

滴定度的含义有两种，一是指每毫升滴定液相当于被测物质的质量，以 $T_{T/A}$ 表示，如本书所述；另一种含义是指每毫升滴定液所含溶质的质量，以 T_A 表示，如 $T_{\text{NaOH}} = 0.004000\text{g/ml}$ 时，表示1ml氢氧化钠溶液中含有0.004 000g氢氧化钠。



(二) 滴定液的配制与标定

1. 滴定液的配制

(1) 直接配制法：准确称取一定量的基准物质，用适当的溶剂溶解后，定量转移至容量瓶中，用溶剂稀释至刻线，根据基准物质的质量和溶液的体积，即可计算出滴定液的准确浓度。凡是基准物质都可以采用直接配制法配制滴定液。

(2) 间接配制法：先将物质配成近似所需浓度的溶液，再用基准物质或另一种滴定液来确定该溶液的准确浓度。凡是不符合基准物质条件的物质，只能采用间接配制法配制。



课堂活动

请讨论用直接配制法、间接配制法配制滴定液各应选择用什么天平称量和用什么量器测量溶液的体积，为什么？



2. 滴定液的标定

- 利用基准物质或已知准确浓度的溶液来确定另一种滴定液浓度的过程称为标定。



- 常用的标定方法有下面两种：

(1) 基准物质标定法

① 多次称量法

精密称取基准物质若干份，分别置于锥形瓶中，加适量溶剂溶解，然后用待标定的滴定液滴定，根据基准物质的质量和待标定滴定液所消耗的体积，即可计算出待标定滴定液的准确浓度。

② 移液管法

精密称取基准物质一份于烧杯中，加适量溶剂溶解后，定量转移至容量瓶中，加溶剂稀释至刻度，摇匀，用移液管移取该溶液一定量，置于锥形瓶中，用待标定的滴定液滴定，平行测定若干次，计算出待标定滴定液的准确浓度。



(2) 比较标定法

准确量取一定体积的待标定溶液，用已知浓度的滴定液滴定；或准确量取一定体积的已知浓度滴定液，用待标定的溶液进行滴定。根据两种溶液消耗的体积及已知浓度滴定液的浓度，可计算出待标定溶液的准确浓度。这种用已知浓度滴定液来测定待标定溶液准确浓度的操作过程称为比较法标定。此方法虽然不如基准物质标定法精确，但操作简便。



小结

1. 滴定液是滴定分析中用于测定样品含量的一种标准溶液，其浓度的表示方法有两种：①物质的量浓度（国家法定计量单位）；②滴定度（药物分析或生产实际中应用较多），两种浓度可以相互进行换算。
2. 凡是基准物质可以用直接法配制滴定液，如果不是基准物质只能用间接法配制滴定液。
3. 凡是间接法配制的滴定液必须进行标定，标定方法有基准物质标定法和比较法标定。前者准确度比后者高。

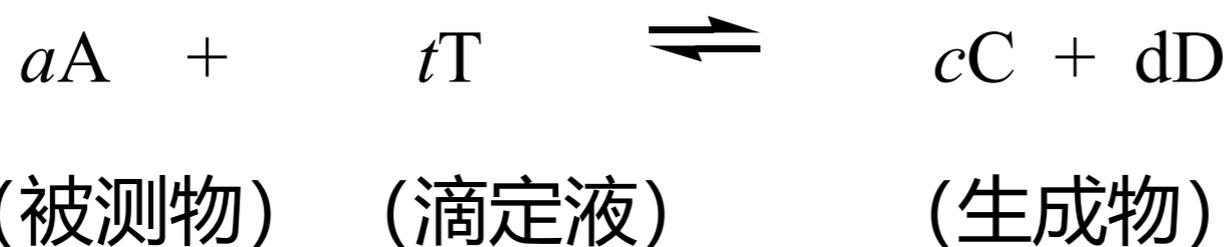


第三节 滴定分析计算



一、滴定分析的计算依据

- 在滴定分析中设A为被测物质，T为滴定液，其滴定反应可用下式表示：



- 当滴定达到化学计量点时， t mol T物质恰好与 a mol A物质完全反应，即被测物质（A）与滴定液（T）的物质的量之比等于各物质的系数之比：

即：

$$n_A = \frac{a}{t} n_T$$

式 (3-4)



课堂活动

请您找出滴定分析计算的依据 $\frac{n_A}{n_T} = \frac{a}{t}$ 中系数比
与A和T之间的规律。



二、滴定分析计算的基本公式

(一) 滴定液配制的计算公式

溶液在配制前后物质的量是相等的 n (配制前) = n (配制后)

如果配制前物质的状态是固体, 则:

$$\frac{m_{\text{T}}}{M_{\text{T}}} = c_{\text{T}} V_{\text{T}} \quad \text{式 (3-5)}$$

如果配制前物质的状态是液体, 则:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad \text{式 (3-6)}$$

式 (3-6) 中“1”表示稀释前, “2”表示稀释后。



(二) 滴定液标定的计算公式

由式 (3-4) 、式 (3-1) 及式 (3-2) 得:

用基准物质标定滴定液的计算公式:

$$\frac{m_A}{M_A} = \frac{a}{t} c_T V_T \quad \text{式 (3-7)}$$

用比较法标定滴定液的计算公式:

$$c_A V_A = \frac{a}{t} c_T V_T \quad \text{式 (3-8)}$$



(三) 滴定度与物质的量浓度的相互换算公式

由式 (3-7) 得
$$m_A = \frac{a}{t} c_T v_T M_A$$

当消耗滴定液为1ml时，所计算得到的被测物的质量，即为滴定液对被测物质的滴定度：

$$T_{T/A} = \frac{a}{t} c_T M_A \times 10^{-3} \quad \text{式 (3-9)}$$

根据式 (3-9) 可以进行滴定度与物质的量浓度的相互换算。



(四) 测定被测物质含量的计算公式

被测物质的含量用质量分数表示。质量分数是指供试品中所含纯物质的质量，用 ω_A 表示，其公式为：

$$\omega_A = \frac{m_A}{m_s} \quad \text{式 (3-10)}$$

式中， m_A 为供试品中纯物质的质量，单位为g； m_s 为供试品取样量，单位为g。



1. 利用被测物质的摩尔质量计算被测物质质量分数

由式 (3-7) 和式 (3-10) 得: $\omega_A = \frac{a c_T V_T M_A}{t m_s}$ 式 (3-11a)

如果体积 V 的单位为 ml, 则: $\omega_A = \frac{a c_T V_T M_A \times 10^{-3}}{t m_s}$ 式 (3-11b)

《中国药典》中药物含量是常用含量百分数表示, 则:

$$A\% = \frac{a c_T V_T M_A \times 10^3}{t m_s} \times 100\% \quad \text{式 (3-11c)}$$



2. 利用滴定度计算被测物质的含量

由式 (3-3) 和式 (3-10) 得:

$$\omega_A = \frac{T_{T/A} V_T}{m_S} \quad \text{式 (3-12a)}$$

或

$$A\% = \frac{T_{T/A} V_T}{m_S} \times 100\% \quad \text{式 (3-12b)}$$



由于《中国药典》中规定的滴定度均是指滴定液的物质的量浓度在规定值的前提下对某药品的滴定度，但在工作中实际的物质的量浓度往往与规定浓度不完全相同（一般要求实际浓度与规定浓度应该很接近），因此必须用校正因子 F 进行校正。即定义校正因子 F 等于实际浓度除以规定浓度，其表示为

$$F = \frac{c_{\text{实际}}}{c_{\text{规定}}}$$

则式 (3-12a) 可表示为：
$$\omega_A = \frac{T_{T/A} V_T F}{m_S} \quad \text{式 (3-12c)}$$

则式 (3-12b) 可表示为：
$$A\% = \frac{T_{T/A} V_T F}{m_S} \times 100\% \quad \text{式 (3-12d)}$$



案例分析

药典采用碘量法测定维生素C的含量：每1ml碘滴定液（0.1mol/L）相当于17.613mg的维生素C。工作中往往不能把碘滴定液正好配成0.1000mol/L。因此，如果实验室提供的碘液浓度是0.1050mol/L，那么1ml 0.1050 mol/L的碘滴定液相当于维生素C的质量是多少呢？

设1ml 0.1050mol/L的碘滴定液相当于维生素C的质量应为 m （mg）：

$$\frac{0.1}{17.613} = \frac{0.1050}{m}$$

$$m = 17.613 \times \frac{0.1050}{0.1} = 18.49(\text{mg})$$

（公式中的17.613是药典规定碘滴定液对维生素C的滴定度，0.1050是碘液的实际浓度，0.1是药典规定碘滴定液的浓度）。



即由此可以推算得知1ml 0.1050mol/L的碘滴定液相当于维生素C的质量应为18.49mg。

公式 (3-3) $m_A = T_{T/A} \cdot V_T$, 可以写为:

$$m_A = T_{T/A} \cdot V_{I_2} \cdot \frac{C_{\text{实际}}}{C_{\text{规定}}} = T_{T/A} \cdot V_{I_2} \cdot F$$

其中 $\frac{C_{\text{实际}}}{C_{\text{规定}}}$ 则是校正因子 F 。



3. 计算被测溶液的质量浓度

被测物质为液体时，其含量常用质量浓度表示，单位为g/ml。

由式 (3-11a) 得
$$\rho_A = \frac{a c_T V_T M_A}{t V_S} \quad \text{式 (3-13)}$$

由式 (3-12c) 得
$$\rho_A = \frac{T_{T/A} V_T F}{V_S} \quad \text{式 (3-14)}$$

如果被测物质含量以百分浓度表示，单位为g/100ml，则

$$\rho_A = \frac{a c_T V_T M_A}{t V_S} \times 100\% \quad (\text{g/100ml}) \quad \text{式 (3-15)}$$

$$\rho_A = \frac{T_{T/A} V_T F}{V_S} \times 100\% \quad (\text{g/100ml}) \quad \text{式 (3-16)}$$



课堂活动

请注意区分滴定分析计算中几个概念：

1. 滴定液配制与滴定液标定

滴定液配制：是同一种物质配制前与配制后，物质的量不变；

滴定液标定：是两种不同物质相互反应，到达化学计量点时两者物质的量之比等于两者系数之比。

2. 滴定液标定与被测物质含量测定

滴定液标定：滴定液浓度未知，用基准物质或已知准确浓度滴定液标定滴定液，以求得滴定液浓度；

测物质含量测定：被测物质含量未知，用已知准确浓度滴定液滴定被测物质，以求得被测物质含量。



课堂活动

3. 利用被测物质摩尔质量计算被测物质含量与利用滴定度计算被测物质含量

利用被测物质的摩尔质量计算被测物质含量： 滴定度未知，则应先写出两种或两种以上反应物之间反应的反应式，可以利用被测物质的摩尔质量计算被测物质含量；

利用滴定度计算被测物质的含量： 滴定度已知，则不需要知道反应物之间反应的反应式，可以利用滴定度计算被测物质的含量。



三、滴定分析计算实例

(一) 滴定液配制的计算实例

例3-3 准确称取120°C干燥至恒重的基准重铬酸钾2.4520g，加适量水溶解后，定量转移到500ml容量瓶中，并加水稀释至刻线，摇匀。试求该重铬酸钾滴定液的物质的量浓度。

解：根据式 (3-5) 即得：

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \left(\frac{m}{MV} \right)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{2.4520}{294.18 \times 500.0 \times 10^{-3}} = 0.01667(\text{mol/L})$$

答：该重铬酸钾滴定液的物质的量浓度为0.01667mol/L。



例3-4 已知浓盐酸的密度为1.19g/ml, 其中HCl含量为37% (g/g), 试求该HCl溶液的物质的量浓度。若要配制0.1mol/L 的HCl溶液500ml, 应取浓HCl多少毫升?

解: 每升浓盐酸中含HCl的质量:

$$m_{\text{HCl}} = d \times V \times \text{含量} \% (w/w) = 1.19 \times 1000 \times 37\% = 440 (\text{g})$$

根据式 (3-1) 计算浓HCl溶液的物质的量浓度为:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}} = \frac{440}{36.45 \times 1} = 12 (\text{mol/L})$$

根据式 (3-6) $c_1 V_1 = c_2 V_2$, 计算应取浓HCl溶液体积:

$$12 \times V_{\text{HCl}} = 0.1 \times 500$$

$$V_{\text{HCl}} = 4 (\text{ml})$$

答: 浓HCl溶液的物质的量浓度是12mol/L; 应取浓盐酸4ml。



(二) 滴定液标定的计算实例

例3-5 精密称取基准物质无水碳酸钠0.1326g置250ml锥形瓶中，加水适量，溶解完全后，用待标定的盐酸溶液滴定，消耗盐酸溶液24.51ml，试求该盐酸溶液的物质的量浓度。



根据式 (3-7) $\frac{m_A}{M_A} = \frac{a}{t} c_T V_T$ ， 则，

$$c_{\text{HCl}} = \frac{t}{a} \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{HCl}}}$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2}{1} \times \frac{0.1326}{105.99 \times 24.51 \times 10^{-3}} = 0.1021(\text{mol/L})$$

答：该盐酸溶液的物质的量浓度为0.1021mol/L。



例3-6 精密量取待标定的盐酸溶液20.00ml置250ml锥形瓶中，用NaOH滴定液（0.1016mol/L）滴定至终点，消耗NaOH滴定液20.48ml，试求该盐酸溶液的物质的量浓度。



根据式 (3-8) $c_A V_A = \frac{a}{t} c_T V_T$ ，则，

$$c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} &= \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} \\ &= \frac{0.1016 \times 20.48 \times 10^{-3}}{20.00 \times 10^{-3}} = 0.1040(\text{mol/L}) \end{aligned}$$

答：该盐酸溶液的物质的量浓度是0.1040mol/L。



(三) 滴定度与物质质量浓度相互换算的计算实例

例3-7 用0.1mol/L盐酸滴定液测定氧化钙含量，计算每1ml 0.1mol/L盐酸滴定液相当于被测物质氧化钙的质量($T_{\text{HCl}/\text{CaO}}$)。



氧化钙 (CaO) 的摩尔质量是56.08g/mol,

根据式 (3-9) $T_{\text{T/A}} = \frac{a}{t} c_{\text{T}} M_{\text{A}} \times 10^{-3}$, 得

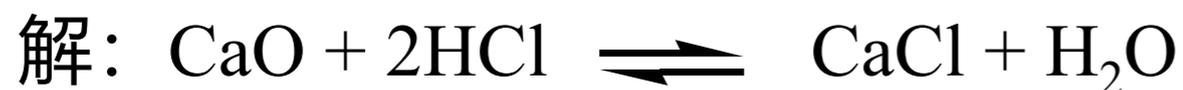
$$\begin{aligned} T_{\text{HCl}/\text{CaO}} &= \frac{a}{t} c_{\text{HCl}} M_{\text{CaO}} \times 10^{-3} \\ &= \frac{1}{2} \times 0.1 \times 56.08 \times 10^{-3} = 0.002804(\text{g/ml}) \end{aligned}$$

答：每1ml 0.1 mol/L盐酸滴定液相当于2.804mg的CaO。



(三) 滴定度与物质质量浓度相互换算的计算实例

例3-8 已知某HCl滴定液对CaO的滴定度为0.005608g/ml, 试计算该HCl滴定液的物质的量浓度。



根据式 (3-9) $T_{T/A} = \frac{a}{t} c_T M_A \times 10^{-3}$, 得

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} &= \frac{t}{a} \frac{T_{\text{HCl}/\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}} \times 10^{-3}} \\ &= 2 \times \frac{0.005608}{56.08 \times 10^{-3}} = 0.2000(\text{mol/L}) \end{aligned}$$

答: 该HCl溶液的物质的量浓度为0.2000mol/L。



(四) 被测物质含量的计算实例

1. 利用被测物质的摩尔质量计算被测物质含量实例

例3-9 剩余滴定法测定氧化钙含量：精密称取CaO试样0.1367g，准确加入0.1050mol/L HCl滴定液20.00ml，剩余的HCl用0.1029mol/L氢氧化钠滴定液滴定，消耗氢氧化钠滴定液10.43ml，求试样CaO的质量分数。

解：

$$\begin{aligned}\omega_{\text{CaO}} &= \frac{\frac{a}{t_1} [(cV)_{\text{HCl}} - \frac{t_1}{t_2} (cV)_{\text{NaOH}}] \cdot M_{\text{CaO}} \times 10^{-3}}{m_{\text{S}}} \\ &= \frac{\frac{1}{2} (0.1050 \times 20.00 - 0.1029 \times 10.43) \times 56.08 \times 10^{-3}}{0.1367} \\ &= 0.2106\end{aligned}$$

答：试样CaO的质量分数为0.2106。



例3-10 精密称取供试品草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0.1146g, 加水溶解, 并加指示剂适量, 用NaOH滴定液 (0.1022mol/L) 滴定至终点, 消耗NaOH滴定液23.34ml, 计算供试品中草酸的含量百分数。



已知 $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 90.44\text{g/mol}$, 根据式 (3-11c)

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \% &= \frac{1}{2} \times \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 10^3}{m_{\text{S}}} \times 100\% \\ &= \frac{1}{2} \times \frac{0.1022 \times 23.34 \times 90.44 \times 10^{-3}}{0.1146} \times 100\% = 94.12\%\end{aligned}$$

答: 供试品中草酸的含量百分数为94.12%。



2. 利用滴定度计算被测物质的含量实例

例3-11 精密称取供试品氯化钠0.1925g，加水溶解，并加指示剂适量，用AgNO₃滴定液（0.1000mol/L）滴定至终点，消耗AgNO₃溶液24.00ml，已知每1ml AgNO₃滴定液（0.1mol/L）相当于5.844mg的氯化钠。计算供试品中氯化钠的质量分数。

解：根据式 (3-12a)

$$\begin{aligned}\omega_{\text{NaCl}} &= \frac{T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} \times V_{\text{AgNO}_3}}{m_{\text{S}}} \\ &= \frac{5.844 \times 10^{-3} \times 24.00}{0.1925} = 0.7286\end{aligned}$$

答：供试品中氯化钠的质量分数为0.7286。



例3-12 精密称取草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0.1233g, 加水溶解, 并加指示剂适量, 用NaOH滴定液 (0.1022mol/L) 滴定至终点, 消耗NaOH溶液 23.34ml。试计算 (1) 每1ml 0.1000mol/L NaOH滴定液相当于草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 多少毫克 ($T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$) ? (2) 计算供试品草酸的质量分数; (3) 计算供试品中草酸的含量百分数。



(1) 根据式 (3-9)

$$T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{a}{t} \times c_{\text{NaOH}} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 10^{-3} = \frac{1}{2} \times 0.1000 \times 90.44 \times 10^{-3} \\ = 0.004522 \text{ (g/ml)}$$

(2) 根据式 (3-12c)

$$\omega_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{NaOH}} F}{m_S} = \frac{0.004522 \times 23.34 \times \frac{0.1022}{0.1}}{0.1233} = 0.8748$$



(3) 根据式 (3-12d)

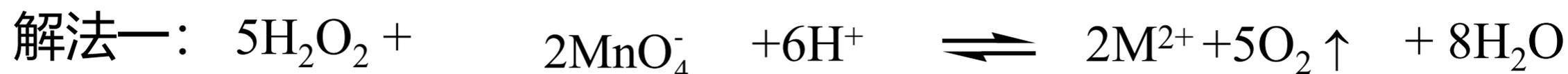
$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \% &= \frac{T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{NaOH}} F}{m_{\text{S}}} \times 100\% = \frac{0.004522 \times 23.34 \times \frac{0.1022}{0.1}}{0.1233} \times 100\% \\ &= 87.48\% \end{aligned}$$

答：每1ml 0.1 mol/L NaOH滴定液相当于草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 4.522mg；
该草酸的质量分数为0.8748；含量百分数为87.48%。



3. 计算被测溶液的质量浓度实例

例3-13 量取浓度约为30%的 H_2O_2 供试品溶液1.00ml, 置于250ml容量瓶中, 加水稀释至刻度, 充分摇匀后移取25.00ml, 置250ml锥形瓶中, 加3mol/L H_2SO_4 5ml及1mol/L MnSO_4 溶液2~3滴, 用 KMnO_4 (0.02mol/L) 滴定液滴定至溶液显淡红色30秒不褪色即为终点。已知: 消耗 KMnO_4 滴定液的体积为18.08ml, KMnO_4 滴定液浓度为0.02015mol/L, 1ml 0.02mol/L KMnO_4 滴定液相当于1.701mg的 H_2O_2 。试计算供试品溶液 H_2O_2 的质量浓度和百分浓度。



已知过氧化氢 (H_2O_2) 摩尔质量为34.01g/mol,

根据式 (3-13)

$$\rho_A = \frac{a c_T V_T M_A}{t V_S}$$



$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{a}{t} \times \frac{c_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{MnO}_4^-} M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_S} = \frac{5}{2} \times \frac{0.02015 \times 18.08 \times 10^{-3} \times 34.01}{1.00 \times \frac{25.00}{250.00}}$$
$$= 0.3098(\text{g/ml})$$

解法二：根据式 (3-16) $\rho_A = \frac{T_{T/A} V_T F}{V_S} \times 100\%$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} V_{\text{KMnO}_4} F}{V_S} \times 100\% = \frac{1.701 \times 10^{-3} \times 18.08 \times \frac{0.02015}{0.02}}{1.00 \times \frac{25.00}{250.00}} \times 100\%$$
$$= 30.98\% (\text{g/ml})$$

答：供试品溶液H₂O₂的质量浓度0.3098g/ml；百分浓度为30.98%。



(五) 估算应称物质质量的计算实例

例3-14 标定盐酸滴定液时，为使0.1mol/L盐酸滴定液消耗在20 ~ 24ml之间，问应称取基准物质无水Na₂CO₃多少克？



根据式 (3-7)
$$\frac{m_A}{M_A} = \frac{a}{t} c_T V_T$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{a}{t} \times c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$V_{\text{HCl}} = 20\text{ml} \quad m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2} \times 0.1 \times 20 \times 10^{-3} \times 105.99 = 0.11(\text{g})$$

$$V_{\text{HCl}} = 24\text{ml} \quad m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2} \times 0.1 \times 24 \times 10^{-3} \times 105.99 = 0.13(\text{g})$$

答：应称取基准物质无水 的质量在0.11 ~ 0.13g之间。



(六) 估算消耗滴定液体积的计算实例

例3-15 精密称取盐酸普鲁卡因($C_{13}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl$)0.5612g, 采用永停滴定法滴定。滴定时, 将滴定管尖端插入液面下约2/3处, 用0.1mol/L亚硝酸钠滴定液迅速滴定, 随滴随搅拌, 至近终点时将滴定管尖端提出液面, 用少量水淋洗, 继续缓缓滴定至滴定终点。1ml 0.1mol/L亚硝酸钠滴定液相当于盐酸普鲁卡因($C_{13}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl$) 0.027 28g, 试估算消耗亚硝酸钠滴定液多少毫升?

方法一: 盐酸普鲁卡因($C_{13}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl$)摩尔质量为272.77 g/mol,

根据式 (3-7)

$$V_{NaNO_2} = \frac{t}{a} \frac{m_A}{M_A c_T} = \frac{0.5612}{272.77 \times 0.1 \times 10^{-3}} = 21(\text{ml})$$



方法二：已知1ml 0.1mol/L亚硝酸钠滴定液相当于盐酸普鲁卡因($C_{13}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl$) 0.02728g, 根据式 (3-3)

$$V_{NaNO_2} = \frac{m_A}{T_{T/A}} = \frac{0.5612}{0.02728} = 21(\text{ml})$$

答：消耗亚硝酸钠滴定液约需21ml。



小结

1. 滴定分析计算的依据： $\frac{n_A}{n_T} = \frac{a}{t}$ 即： $n_A = \frac{a}{t} n_T$

2. 依据： $n_A = \frac{a}{t} n_T$ $c_B = \frac{n_B}{V}$ $n_B = \frac{m_B}{M_B}$ $m_A = T_{T/A} \cdot V_T$ $\omega_A = \frac{m_A}{m_S}$

等计算公式可推导出以下滴定分析计算的基本公式：

(1) 滴定液配制的计算公式：配制前物质是固体： $\frac{m_T}{M_T} = c_T V_T$

配制前物质是液体： $c_1 V_1 = c_2 V_2$

(2) 滴定液标定计算公式：基准物质标定计算公式： $\frac{m_A}{M_A} = \frac{a}{t} c_T V_T$

比较法标定计算公式： $c_A V_A = \frac{a}{t} c_T V_T$



(3) 滴定度与物质的量浓度的计算公式: $T_{T/A} = \frac{a}{t} c_T M_A \times 10^{-3}$

(4) 被测物质含量的计算公式: $\omega_A = \frac{a}{t} \frac{c_T V_T M_A}{m_s}$

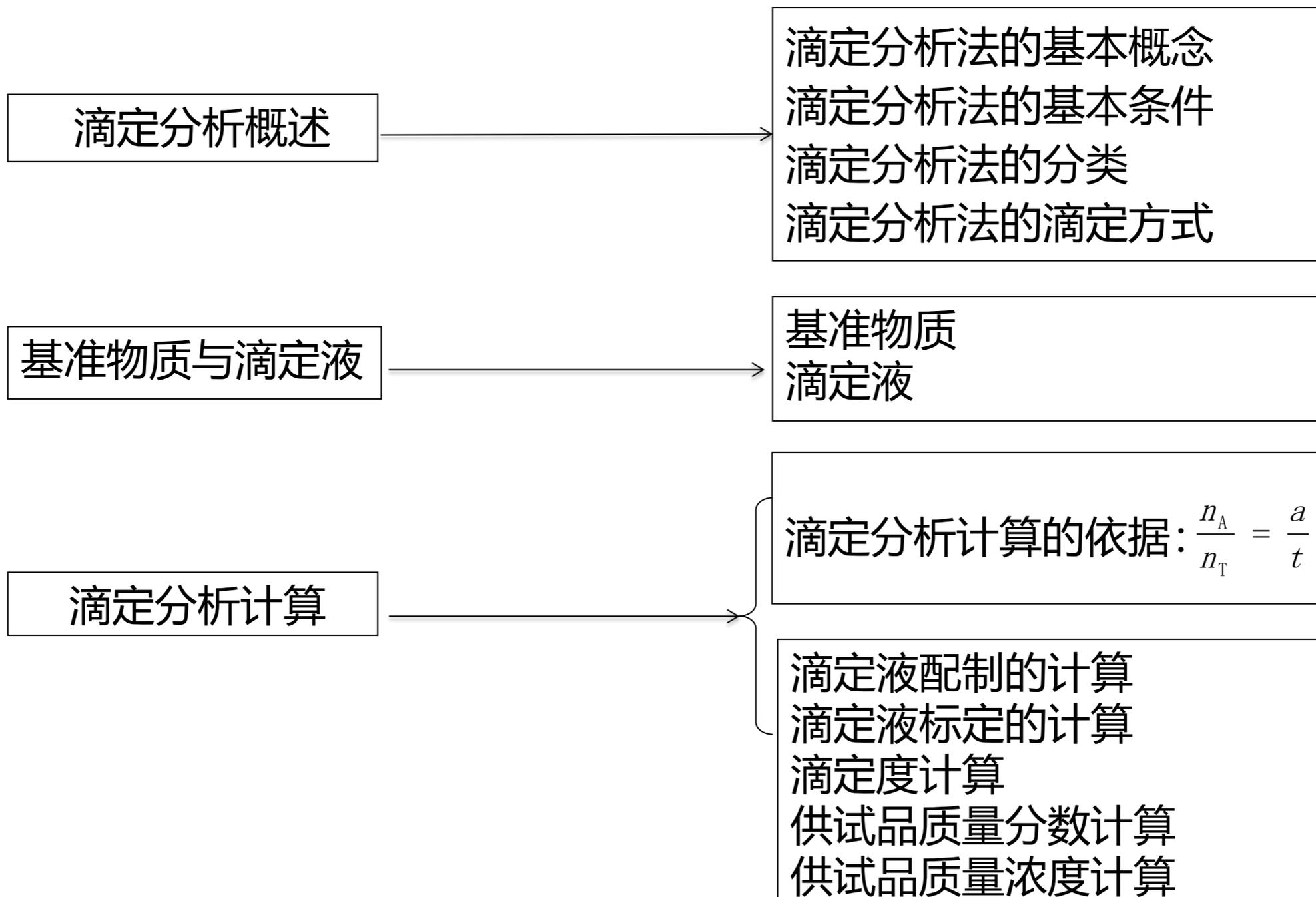
计算液体样品中被测组分的质量浓度公式: $\omega_A = \frac{T_{T/A} V_T F}{m_s}$

利用滴定度计算被测物质质量分数公式: $\rho_A = \frac{a}{t} \frac{c_T V_T M_A}{V_s}$

利用摩尔质量计算被测物质质量分数公式: $\rho_A = \frac{T_{T/A} V_T F}{V_s}$



小结





第三章 滴定分析基本知识

THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE