

化学分析笔记

Kajih Du

化学分析笔记

- 1 误差及分析数据的统计处理
 - 1.1 准确度和误差
 - 1.2 精密度和偏差
 - 1.3 误差的分类
 - 1.4 有效数字
 - 1.5 分析结果的处理
 - 1.6 显著性检验和可疑值取舍
 - 1.6.1 可疑数据取舍
 - 1.6.1.1 Q检验法
 - 1.6.1.2 Grubbs检验法
 - 1.7 显著性检验
 - 1.7.1 F检验法（方差比检验）
 - 1.7.2 t检验法
- 2 酸碱滴定
 - 2.1 滴定分析所具备的条件
 - 2.2 一元酸及多元酸分布系数的计算
 - 2.3 酸碱溶液的pH的计算
 - 2.3.1 一元弱酸弱碱
 - 2.3.2 多元酸碱氢离子浓度的计算(以二元弱酸为例)
 - 2.3.3 两性物质氢离子浓度的计算
 - 2.4 酸碱滴定条件
 - 2.5 常见的酸碱指示剂
 - 2.6 酸碱滴定的应用
 - 2.6.1 甲醛法测定 NH_4^+ 的含量
 - 2.6.2 Kjeldahl定氮法
- 3 配位滴定法
 - 3.1 EDTA的解离平衡与配合物的稳定性
 - 3.2 EDTA的副反应
 - 3.3 混合离子的分别滴定
 - 3.3.1 控制酸度进行滴定
 - 3.4 滴定时常用的指示剂

- 3.5 配位滴定的掩蔽方法
 - 3.5.1 配位掩蔽法
 - 3.5.2 沉淀掩蔽法
 - 3.5.3 氧化还原掩蔽法
- 4 氧化还原滴定法
 - 4.1 氧化还原反应与条件电极电位
 - 4.2 氧化还原反应的平衡常数
 - 4.3 影响氧化还原反应速率的因素
 - 4.4 氧化还原滴定曲线
 - 4.5 氧化还原滴定的指示剂
 - 4.5.1 氧化还原指示剂
 - 4.5.2 自身指示剂
 - 4.5.3 专属指示剂
 - 4.6 常见的氧化还原滴定方法
 - 4.6.1 KMnO_4 法
 - 4.6.2 碘量法
- 5 电位分析法
 - 5.1 参比电极
 - 5.2 指示电极
 - 5.2.1 玻璃电极
 - 5.2.2 氟离子选择性电极
 - 5.2.3 选择性系数
 - 5.3 电位测定法
 - 5.3.1 标准曲线法
 - 5.3.2 标准加入法
- 6 吸光光度法
 - 6.1 Lambert-Beer定律
 - 6.2 分光光度计的组成
 - 6.3 显色反应的选择
 - 6.4 吸光度测量条件的选择
 - 6.4.1 入射光的波长选择
 - 6.4.2 参比溶液的选择
 - 6.4.3 吸光度读数范围的选择
- 7 气相色谱法
 - 7.1 色谱法概述
 - 7.2 色谱法相关术语
 - 7.3 定量分析的方法

7.3.1 归一化法

7.3.2 内标法

7.3.3 外标法

7.4 气相色谱仪的组成

7.5 气相色谱的检测器

7.5.1 热导检测器(Thermal Conductivity Detector, TCD)

7.5.2 氢火焰离子化检测器(Flame Ionization Detector, FID)

7.6 气相色谱的操作条件

1 误差及分析数据的统计处理

1.1 准确度和误差

准确度：反映测量值与真实值的接近程度。

绝对误差(E)是测量值(x)与真实值(x_T)之间的差值。误差越小，表示准确度越高。

$$E = x - x_T$$

相对误差是绝对误差相对于真实值的百分率：

$$E_r = \frac{E}{x_r} \times 100\% = \frac{x - x_r}{x_r} \times 100\%$$

绝对误差和相对误差都有正值和负值。

1.2 精密度和偏差

精密度：相同条件下多次测定结果相互吻合的程度。

精密度由重现性（同一分析人员）和再现性（不同分析人员）体现。

偏差(d)表示测量值与平均值的差值：

$$d = x - \bar{x}$$

偏差越小，测定结果的精密度就越高。精密度是保证准确度的前提。

$$\text{相对偏差: } d_r = \frac{d}{\bar{x}}$$

测量次数较多时，采用标准偏差和相对标准偏差（变异系数）

标准偏差的计算式：（一般 $n < 20$ ）

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

$$\text{但测量次数 } n \rightarrow \infty, \text{ 标准偏差 } s \rightarrow \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \text{ (总体标准偏差)}$$

$$\text{相对标准偏差: } s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

1.3 误差的分类

系统误差：系统误差由某种固定原因造成，在同一原因的影响下，其结果总是偏高或总是偏低，具有单向性，重复性，可测性。

系统误差产生的原因：方法误差、仪器误差、试剂误差、操作者的主观误差。

系统误差的减免：对照实验（方法误差）、空白实验（仪器、试剂误差）、校正仪器。

随机误差：原因不定且不易察觉，误差可正可负，完全是随机的。具有对称性、单峰性、有界性、抵偿性。

减小随机误差的方法：增加测试次数。

随机误差服从正态分布的条件：测定次数无限多，排除系统误差。

1.4 有效数字

有效数字的位数：

- 1) 计算值从第一个不为“0”的数字开始计；
- 2) 指数表示时，10不包括在有效数字中；
- 3) 对数表示时，**有效数字位数由小数部分决定**，整数部分仅起到定位作用。

有效数字的修约规则：

- (1) 当多余尾数 ≤ 4 时舍去，尾数 ≥ 6 时进位。
- (2) 尾数正好是5时分两种情况：
 - a. 若5后数字不为0，一律进位；
 - b. 5后无数或为0，5前是奇数则将5进位，5前是偶数则把5舍弃。

有效数字的运算规则：

- 1) 在加减法运算中，以绝对误差最大的数为准，即以**小数点后位数最少的数**为准，确定有效数字中小数点后的位数。
- 2) 乘除运算中，以**有效数字位数最少的数**，即相对误差最大的数为准，来确定结果的有效数字位数。首位数字大于等于8可以多取一位有效数字。

1.5 分析结果的处理

置信度：在某一定范围内测定值或误差出现的概率。

置信区间：真实值在指定概率下，分布的某个区间。置信度选得高，置信区间就宽。

有限次测定中的偶然误差遵循t分布。

有限次测定置信区间的计算： $\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$

μ ：总体平均值 \bar{x} ：有限次测定的平均值 n ：测定次数 s ：标准偏差

上式的意义：在一定置信度下(如95%)，真值(总体平均值)将在测定平均值附近的一个区间存在的把握程度 95%。

1.6 显著性检验和可疑值取舍

1.6.1 可疑数据取舍

1.6.1.1 Q检验法

测定次数在10次以内，步骤：

- 1) 从小到大排序： x_1, x_2, \dots, x_n
- 2) 求极差： $x_n - x_1$
- 3) 求可疑数据和相邻数据之差： $x_n - x_{n-1}$
- 4) 计算： $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ (x_m 为可疑数据) 根据测定次数和要求的置信度查表，若 $Q > Q_{\text{表}}$ ，则舍弃数据，否则保留。

1.6.1.2 Grubbs检验法

步骤：

- 1) 从小到大排序： x_1, x_2, \dots, x_n
- 2) 计算平均值 \bar{x} 和标准偏差 s
- 3) 计算 G 值： $G = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$
- 4) 若 $G > G_{\text{表}}$ ，则为可疑值，应该舍去。

由于Grubbs采用了标准偏差，故Grubbs法比Q检验法更为精确。

1.7 显著性检验

1.7.1 F检验法（方差比检验）

F检验法用于两组数据间偶然误差的检测（检测精密度是否有显著性差异），步骤：

- 1) 计算F值： $F = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2}$
- 2) 按照**置信度**和**自由度**查表。若 $F > F_{\text{表}}$ ，这该方法有较大的误差，否则继续进行t检验。

1.7.2 t检验法

t检验法用于检测是否存在系统误差。

A) 平均值与真值的比较：

- 1) 计算t值： $t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}$
- 2) 由要求的**置信度**和**测定次数**查表。若 $t > t_{\text{表}}$ ，表示有显著性差异，存在系统误差，被检验方法需要改进，否则无显著性差异。

B) 两组数据的平均值比较：

自由度是指当以样本的统计量来估计总体的参数时，样本中独立或能自由变化的自变量的个数，称为该统计量的自由度。 $f = n - 1$

$$1) \text{求合并的标准偏差: } s = \sqrt{\frac{\sum(x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$$

$$2) \text{计算t值: } t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

3)在一定置信度下查表（总自由度 $f = n_1 + n_2 - 2$ ），若 $t \leq t_{\text{表}}$ ，则不存在显著性差异。

2 酸碱滴定

2.1 滴定分析所具备的条件

滴定反应所需要具备的条件：

1. 反应要定量完全（反应的程度 $> 99.9\%$ ）
2. 反应速率要快
3. 能用简便方法确定滴定终点

基准物所需要具备的条件：

1. 物质必须具有足够的纯度，即含量 $\geq 99.9\%$ ；
2. 物质的组成与化学式应完全符合；
3. 稳定。

2.2 一元酸及多元酸分布系数的计算

对于一元酸：

$$\delta_{HA} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[A^-]}{[HA]}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

$$\delta_{A^-} = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{\frac{[A^-]}{[HA]}}{1 + \frac{[A^-]}{[HA]}} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

类似地，对于二元酸，有：

$$\delta_{H_2A} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\delta_{HA^-} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\delta_{A^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

δ 仅仅是 pH 和 pK_a 的函数，与酸的分析浓度 c 无关。

对于给定弱酸， δ 仅仅与 pH 有关。

2.3 酸碱溶液的 pH 的计算

2.3.1 一元弱酸弱碱

质子条件： $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

将 $[A^-] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]}$ 代入质子平衡方程，则有 $[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$

而 $[HA] = c\delta_{HA} = c \times \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$ ，整理得：

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - (K_ac + K_w)[H^+] - K_aK_w = 0$$

简化条件：

- 1) 若 $\frac{c}{K_a} \geq 105$ ，则可以用初始浓度 c 代替平衡浓度 $[HA]$

2) 若 $cK_a \geq 10K_w$, 则 H_2O 对 H^+ 的贡献可以忽略。

若满足简化条件1, 但不满足简化条件2, 氢离子浓度的计算式为:

$$[H^+] = \sqrt{cK_a + K_w}$$

若满足简化条件2, 但不满足简化条件1, 氢离子浓度的计算式为:

$$[H^+] = \sqrt{K_a(c - [H^+])}, \text{ 即 } [H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2}$$

若简化条件均满足, 则: $[H^+] = \sqrt{K_a c}$

2.3.2 多元酸碱氢离子浓度的计算(以二元弱酸为例)

质子条件: $[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

代入相关平衡常数后得到: $[H^+] = \frac{K_{a1}[H_2A]}{[H^+]} + \frac{2K_{a1}K_{a2}[H_2A]}{[H^+]^2} + \frac{K_w}{[H^+]}$

最终代入分布系数得到: $[H^+] = \sqrt{K_{a1}[H_2A](1 + \frac{2K_{a2}}{[H^+]}) + K_w}$

简化:

1) 若 $cK_{a1} \leq 10K_w$, 可以省略计算式中的 K_w

2) 若 $\frac{2K_{a2}}{[H^+]} \leq 0.1$, 则 $[H^+] = \sqrt{K_{a1}c}$

2.3.3 两性物质氢离子浓度的计算

质子条件: $[H^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$

代入得: $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}[HA^-] + K_w)}{K_{a1} + [HA^-]}}$

简化:

1) 若 $K_{a2} \approx K_{b2}$, $[HA^-] \approx c$

2) 若 $cK_{a2} \geq 10K_w$, 那么 K_w 可以忽略

3) 若 $\frac{c}{K_{a1}} \geq 10$, 那么 K_{a1} 可以忽略

2.4 酸碱滴定条件

一元弱酸弱碱能被直接滴定的条件: $cK_a \geq 10^{-8}$

二元酸分步滴定的条件: $cK \geq 10^{-9} \quad \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \geq 10^4$

2.5 常见的酸碱指示剂

指示剂	pK_a	变色范围	酸色	碱色
甲基橙	3.46	3.1~4.4	红	黄
甲基红	5.00	4.4~6.2	红	黄
中性红	7.40	6.8~8.0	红	黄橙
酚酞	9.10	8.0~10.0	无	红

2.6 酸碱滴定的应用

2.6.1 甲醛法测定 NH_4^+ 的含量

反应: $4\text{NH}_4^+ + 6\text{HCHO} \rightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+ + 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$

用NaOH滴定, 关系式为 $\text{NH}_4^+ : \text{NaOH} = 1 : 1$

因而: $w_{\text{NH}_4^+} = \frac{(cV)_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NH}_4^+}}{m \times 1000} \times 100\%$

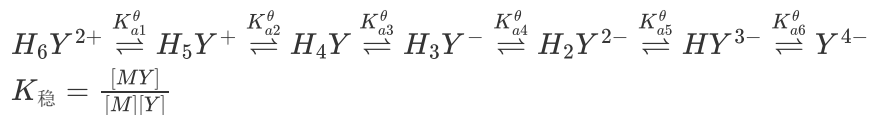
2.6.2 Kjeldahl定氮法

将有机物用硫酸或硫酸钾煮解, 加入硒盐或铜盐提高煮解效率。再加入NaOH使得 NH_3 析出, 导入过量的HCl, 再用NaOH进行返滴定。也可以用硼酸吸收氨气, 再用HCl进行滴定。

3 配位滴定法

3.1 EDTA的解离平衡与配合物的稳定性

EDTA在强酸介质下形成六元酸。



$[Y]$ 为 Y^{4-} 的浓度，只有 Y^{4-} 是有效的配位形式。

对于EDTA的配合物，碱金属离子 $\lg K_{MY} < 3$ ，碱土金属在8-11之间，过渡金属离子在14-19之间，高价金属离子大于20。

3.2 EDTA的副反应

可以引入酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y^{4-}]} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [H^+]^i$$

$$\beta \text{ 为累计生成常数, } \beta_i = \frac{1}{K_{a_n} K_{a_{n-1}} \cdots K_{a_{n-i+1}}}$$

EDTA的副反应影响主要是酸效应，受到pH的影响。pH增加， $\alpha_{Y(H)}$ 减小， $[Y^{4-}]$ 增加，MY稳定性增加，主反应进行程度增加。

为了使主反应尽量完全，应使pH尽量高。

3.3 混合离子的分别滴定

3.3.1 控制酸度进行滴定

共存离子N是否对M的滴定产生干扰，考虑N的副反应。若 $K_{MY} \gg K_{NY}$ 且 $\alpha_{Y(N)} \gg \alpha_{Y(M)}$ ，此时：

$$\lg c_M K_{MY'} = \lg K_{MY} - \lg K_{NY} + \lg \frac{c_M}{c_N} = \Delta \lg K + \lg \frac{c_M}{c_N}$$

一般， $\Delta \lg cK \geq 5$ ，可以控制酸度去滴定。

分别滴定的判断步骤：

- 1) 比较 K_{MY} 的大小，较大的首先被滴定；
- 2) 用 $\Delta \lg cK \geq 5$ 判断是否会有干扰（若浓度相同可用 $\Delta \lg K \geq 5$ 来判断）；
- 3) 若没有干扰，用单组分的计算方式计算相应的pH；
- 4) 若有干扰，则需要采取掩蔽、解蔽、分离的方式进行滴定。

3.4 滴定时常用的指示剂

指示剂名称	最佳 pH 范围	特征
铬黑T(Eriochrome Black T,EBT or EB)	9~10.5	Fe^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 封闭
钙指示剂(NN)	12~13	测定 Ca^{2+} 。遇到 Fe^{3+} , Al^{3+} 封闭
二甲酚橙(Xylenol Orange,XO)	< 6.3	Fe^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Ti(IV) 封闭XO
磺基水杨酸(Sulfosalicylic acid,Ssal)	1.8~2.5	测定 Fe^{3+} , $[\text{FeY}]^-$
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(1-(2-pyridylazo)-2-naphthol,PAN)	1.9~12.2	与 Cu^{2+} 结合性好
指示剂封闭：某些金属离子与指示剂形成十分稳定的配合物。		
指示剂僵化：指示剂与金属离子形成难溶于水的有色配合物，使得置换反应缓慢。		

3.5 配位滴定的掩蔽方法

3.5.1 配位掩蔽法

掩蔽剂使用的注意点：

- 1.干扰离子与掩蔽剂形成的配合物远比滴定剂形成的配合物稳定，且形成的配合物应该是无色或浅色的，不影响滴定终点的判断。
- 2.掩蔽剂不与待测离子配位，即使与待测离子形成配合物，其稳定性也应该远小于待测离子与滴定剂配合物的稳定性。
- 3.使用时应该注意适用的pH范围。

应用： Al^{3+} 和 Zn^{2+} 共存时，可以用 NH_4F 来屏蔽 Al^{3+} 。

3.5.2 沉淀掩蔽法

沉淀掩蔽法的使用条件：

- 1.生成的沉淀溶解度要尽量小，使反应尽量完全。
- 2.生成的沉淀应该是无色或浅色致密的，最好是晶形沉淀，其吸附能力弱。

应用：测定 Ca^{2+} 时候，可以加入 NaOH 溶液，使 $\text{pH} \approx 12$ ，使 Mg^{2+} 沉淀。

3.5.3 氧化还原掩蔽法

利用氧化还原反应，改变离子价态，消除其干扰。

应用：用EDTA滴定 Bi^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} 等离子时，可以用抗坏血酸或者羟胺等还原剂将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，增加 $\Delta \lg K$ 值，以消除干扰。

4 氧化还原滴定法

4.1 氧化还原反应与条件电极电位

Nernst方程: $\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^{\theta} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$

活度 a :在化学反应中表现出来的有效浓度, 其与浓度的关系为: $a_i = \gamma_i c_i$

活度系数 γ_i :反应离子之间作用力大小的校正系数, 大小与溶液中离子浓度和离子所带电荷有关。

若不考虑离子的相互作用, 则 $\gamma_i = 1, a = c$;对于实际溶液 $\gamma < 1, a < c$

条件电极电位: 特定条件下, $c_{Ox} = c_{Red} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或浓度比为1时电对的实际电势, 用 $\varphi^{\theta'}$ 反应了离子强度及各种副反应影响的总结果, 与介质条件和温度有关。

4.2 氧化还原反应的平衡常数

达到化学平衡时: $\varphi'_{Ox} = \varphi'_{Red}$

所以条件平衡常数与条件电极电势有此关系 (以下均在常温下)

$$\lg K' = \frac{(\varphi_1^{\theta'} + \varphi_2^{\theta'})z}{0.059}$$

其中 $z = \text{lcm}(z_1, z_2)$

对于反应式: $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 = \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$

$$\lg K' = \lg \frac{c_{\text{Red}(1)} c_{\text{Ox}(2)}}{c_{\text{Red}(2)} c_{\text{Ox}(1)}}$$

残留物 $\leq 0.1\%$, 则 $\frac{c_{\text{Ox}(2)}}{c_{\text{Red}(2)}} = \frac{99.9}{0.1} = 10^3$

滴定剂过量 $\leq 0.1\%$, 则 $\frac{c_{\text{Red}(1)}}{c_{\text{Ox}(1)}} = \frac{100}{0.1} = 10^3$

若反应完全程度达到99.9%以上, 则需要满足 $\lg K' \geq 6$, 即

$$\varphi_+^{\theta'} - \varphi_-^{\theta'} \geq \frac{0.059}{n} \lg K'$$

当 $n = 1$ 时, $\varphi_+^{\theta'} - \varphi_-^{\theta'} \geq 0.35 \text{ V}$

对于氧化还原反应通式: $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 = n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$

$$\text{则 } \frac{c_{\text{Red}_1}^{n_2}}{c_{\text{Ox}_1}^{n_2}} = \left(\frac{100}{0.1}\right)^{n_2} = 10^{3n_2} \quad \frac{c_{\text{Ox}_2}^{n_1}}{c_{\text{Red}_2}^{n_1}} = \left(\frac{99.9}{0.1}\right)^{n_1} = 10^{3n_1}$$

因此有 $\lg K' \geq \lg(10^{3n_1} \times 10^{3n_2}) = 3(n_1 + n_2)$, 又 $\lg K' = \frac{(n_1 \times n_2)(\varphi_+^{\theta'} - \varphi_-^{\theta'})}{0.059}$, 即

$$\varphi_+^{\theta'} - \varphi_-^{\theta'} \geq \frac{3 \times 0.059(n_1 + n_2)}{n_1 \times n_2}$$

4.3 影响氧化还原反应速率的因素

影响氧化还原反应速率的因素有反应物浓度、温度、催化剂和诱导作用。

诱导作用：由于一种氧化还原反应的发生而促进另一种氧化还原反应进行的现象称为诱导作用。

在 KMnO_4 滴定 Fe^{2+} 时在滴定剂中加入 Mn^{2+} 的原因：1. Mn^{2+} 作为自身催化剂催化反应的进行；2.抑制诱导反应的发生。

4.4 氧化还原滴定曲线

在化学计量点之前，用待测液的Nernst方程来计算电位。

对于对称的氧化还原滴定反应，在化学计量点时，有

$$z_1(\varphi_{sp} - \varphi_1^{\theta'}) = -z_2(\varphi_{sp} - \varphi_2)$$

$$\text{所以在化学计量点的电位为 } \varphi_{sp} = \frac{z_1\varphi_1^{\theta'} + z_2\varphi_2^{\theta'}}{z_1 + z_2}$$

$$\text{滴定突跃的电位变化范围是 } (\varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059V}{z_2} \lg 10^3) \sim (\varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059V}{z_1} \lg 10^{-3})$$

$\varphi_2^{\theta'}$:待测物的条件电极电位 $\varphi_1^{\theta'}$:滴定剂的条件电极电位

在化学计量点后，用滴定剂的Nernst方程来计算电位。

4.5 氧化还原滴定的指示剂

4.5.1 氧化还原指示剂

其本身具有氧化还原性质，在氧化态和还原态呈现不同的颜色。

$$\text{氧化还原滴定指示剂的变色范围: } \varphi_{In} = \varphi_{In}^{\theta'} \pm \frac{0.059V}{n}$$

$\varphi_{In}^{\theta'}$ 是指示剂的条件电极电位。

4.5.2 自身指示剂

标准溶液或被滴定物本身具有颜色，若反应产物无色或颜色很浅，其本身颜色变化可以起到指示剂的作用。

4.5.3 专属指示剂

可溶性淀粉和单质碘生成深蓝色配合物的反应。

4.6 常见的氧化还原滴定方法

4.6.1 KMnO_4 法

优点：1.适用面广；2.在不同介质中使用；3.自身指示剂(方便、灵敏度高)

缺点：干扰严重，不能直接配制

4.6.2 碘量法

I_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 定量反应： $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

I_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应必须在中性或弱酸性的溶液中进行。

如果在弱碱性溶液中滴定 I_2 ，需要使用 Na_3AsO_3 代替 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

因为碘具有挥发性，容易挥发造成损失， I^- 在酸性条件下容易被空气所氧化：

$4\text{I}^- + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ，反应随着 H^+ 浓度增加而加快，若有阳光照射，反应速率更快。

碘量法的终点用淀粉指示剂来确定，在有少量 I^- 的存在下，碘单质和淀粉反应形成蓝色吸附配合物。反应的灵敏度随着温度的升高而降低，乙醇及甲醇的存在会降低其灵敏度。淀粉溶液要用新鲜淀粉配置，并且在临近滴定终点前加入。

配置 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液需要用煮沸并冷却的蒸馏水（赶走 CO_2 并且杀死细菌），加入少量 Na_2CO_3 使溶液呈微碱性，有时候避免细菌的作用，加入少量 HgI_2 ，为了避免日光促进硫代硫酸钠分解，溶液应储存在棕色瓶中，放置于暗处。

碘量法测定 Cu^{2+}

Cu^{2+} 和 I^- 的反应： $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$

CuI 会强烈地吸附 I_2 ，会使得测定结果偏低，如果加入 KSCN ，使 CuI 转化为溶解度更小的 KSCN 沉淀，不仅可以释放出被 CuI 吸附的碘单质，而且反应再生的 I^- 可以与未作用的 Cu^{2+} 反应。

KSCN 只能在接近终点时加入，否则 SCN^- 被氧化导致测定结果偏低：



为了防止铜盐水解，反应在酸性溶液中进行。加入 NH_4HF_2 可以与 Fe^{3+} 形成稳定的配合物，防止 Fe^{3+} 氧化 I^- 。

5 电位分析法

5.1 参比电极

参比电极：电位分析中电极电位恒定的电极。常见的有甘汞电极、Ag-AgCl电极、硫酸亚汞电极等。

甘汞电极：

半电池： $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{KCl}$

电极反应： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

温度一定时，甘汞电极的电位取决于半电池中氯离子活度。

标准甘汞电极(NCE, normal calomel electrode)的电位是**0.2828V**

饱和甘汞电极(SCE, saturated calomel electrode)的电位是**0.2438V**

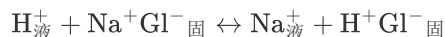
5.2 指示电极

指示电极：电极电位随着待测离子的浓度的变化而变化。

指示电极分为金属-金属离子电极（第一类电极）、金属-金属难溶盐电极（第二类电极）、惰性电极等。

5.2.1 玻璃电极

玻璃电极在使用前要在水里浸泡>24h，完成活化：



膜电位是试液和水化层进行离子迁移的结果。假定 $a_{\text{试液}} > a_{\text{外水}}$ ， H^+ 从高浓度向低浓度转移：

$$\text{H}^+(\text{水化层}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{试液}) \quad \varphi_{\text{外}} = k_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{试液}}}{a_{\text{外水}}}$$

$$\text{H}^+(\text{水化层}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{内参}) \quad \varphi_{\text{内}} = k_2 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{内参}}}{a_{\text{内水}}}$$

$$\text{因此膜电位 } \varphi_{\text{膜}} = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}} = (k_1 - k_2) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{试液}} a_{\text{内水}}}{a_{\text{外水}} a_{\text{内参}}}$$

理论上，玻璃膜内外表面性质相同，有 $k_1 = k_2$ ，内外水化层离子交换能力相同，有 $a_{\text{内水}} = a_{\text{外水}}$ ，因此在25°C时，有

$$\varphi_{\text{膜}} = 0.059 \lg \frac{a_{\text{H}^+\text{试液}}}{a_{\text{H}^+\text{内参}}}, \text{ 又 } a_{\text{H}^+\text{内参}} \text{ 是一个定值, 因而有}$$

$$\varphi_{\text{膜}} = K + 0.059 \lg a_{\text{H}^+\text{试液}} = K - 0.059 \text{pH}$$

因此玻璃电极的膜电位和试样溶液的pH呈线性关系。

由于膜内外的微小差异会产生不对称电位 $\varphi_{\text{不对称}}$ ，是由薄膜内外表面状况不

同，如含钠量、张力以及外表面的机械和化学损伤等不同而产生的。玻璃电极在经过长时间浸泡后，其不对称电位可以恒定在一个很小的值。

玻璃电极的优点：1.不受溶液中氧化剂和还原剂的影响，不易因杂质的影响而中毒，能在胶体和有色溶液中应用；2.对氢离子活度有专一响应；3.测定pH时不用添加其他试剂；4.体积小，试液小。

玻璃电极的缺点：本身具有极高的电阻，必须辅以电子放大装置才能测定，且电阻会随着温度变化，温度要控制在5~60°C，测定时离子强度不宜过大。

玻璃电极测定的误差：

- 1.玻璃电极在酸度过高（pH<1）的溶液测定的pH偏高（“酸差”）；
- 2.玻璃电极在碱性过强（pH>9）的溶液测定的pH偏低（“碱差”或“钠差”）。

5.2.2 氟离子选择性电极

敏感膜：（氟化镧单晶）掺有EuF₂（有利于导电）的LaF₃单晶切片

内参比电极：Ag-AgCl电极

内参比溶液：0.1mol·L⁻¹NaCl和0.01~0.10mol·L⁻¹NaF(Cl⁻用来固定内参比电极的电位，F⁻用来控制膜内表面的电位)

氟离子选择性电极的膜电位是由F⁻在LaF₃单晶空穴中交换产生。膜电位遵守Nernst方程：

$$\varphi_{\text{膜}} = K - 0.059 \lg a_{\text{F}^-} = K + 0.059 \text{pF}$$

氟离子选择性电极的选择性较高，使用的时候pH需要控制在5~7，因为pH过低，F⁻形成HF或者HF₂⁻，降低了F⁻的活度；pH过高，F⁻与溶液中的OH⁻发生交换，晶体表面形成La(OH)₃而释放出F⁻，干扰测定。测定过程中不能存在能与F⁻形成稳定配合物或难溶化合物的离子如Al³⁺、Fe³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺。测定过程中，溶液中F⁻浓度不能过低。

5.2.3 选择性系数

待测离子为i，干扰离子为j.

$$\text{选择性系数 } K_{i,j} = \frac{a_i}{(a_j)^{\frac{z_i}{z_j}}}$$

z_i, z_j 分别为待测离子和干扰离子的电荷。 $K_{i,j}$ 越小，电极的选择性就越好。

考虑其他离子干扰的膜电位：

$$\text{阳离子: } \varphi_M = K + \frac{2.303RT}{zF} \lg(a_i + K_{i,j} a_j^{\frac{z_i}{z_j}})$$

$$\text{阴离子: } \varphi_M = K - \frac{2.303RT}{zF} \lg(a_i + K_{i,j} a_j^{\frac{z_i}{z_j}})$$

$$\text{相对误差} = K_{i,j} \times a_j^{\frac{z_i}{z_j}} / a_i$$

5.3 电位测定法

5.3.1 标准曲线法

将指示电极和参比电极插入一系列含有不同浓度的待测离子的标准溶液中，并在其中加入一定的TISAB(总离子强度调节缓冲剂, Total Ionic Strength Adjustment Buffer)，测定组成的各个电池的电动势，并绘制 $E_{\text{电池}} - \lg c_i$ 或者 $E_{\text{电池}} - \text{pM}$ 的关系曲线，在一定范围内，关系曲线是一条直线。然后在待测液中加入相同的TISAB溶液，测定组成电池的电动势 E_x ，再从标准曲线上查出相应的 c_i 。只有离子活度系数不变时，膜电位才和浓度的对数值呈线性关系。所以要将较大离子强度的溶液加入标准溶液和试液中使得离子强度固定，从而使离子活度系数不变。

测定 F^- 时，TISAB常用的组成为NaCl、HOAc、NaOAc及柠檬酸钠，其作用有：

1. 维持较大的离子强度；
2. 维持适宜的pH(HOAc/NaOAc缓冲对)；
3. 掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} (柠檬酸钠)。

5.3.2 标准加入法

若待测金属离子溶液浓度为 c_x ，体积为 V_0 ，测得的电动势为 E_1 ，有以下关系：(x_1 是未配位的离子的分数)

$$E_1 = K' + \frac{2.303RT}{zF} \lg(x_1 \gamma_1 c_x)$$

然后在试液中准确加入一小体积（约为待测液体积的1%） V_s 的待测离子溶液的标准溶液（浓度为 c_s , $c_s \approx 100c_x$ ），测得电池的电动势为 E_2 ，有以下关系：(x_2 是未配位的离子的分数)

$$E_2 = K' + \frac{2.303RT}{zF} \lg(x_2 \gamma_2 c_x + x_2 \gamma_2 \Delta c)$$

溶液浓度的变化（忽略溶液体积的变化）：

$$\Delta c = \frac{V_s c_s}{V_0}$$

由于 $V_s \ll V_0$ ，活度系数可以视为恒定，即 $\gamma_1 \approx \gamma_2$ ，假定 $x_1 \approx x_2$ ，则

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{2.303RT}{zF} \lg \left(1 + \frac{\Delta c}{c_x} \right)$$

令 $S = \frac{2.303RT}{zF}$, 则

$$\Delta E = S \lg \left(1 + \frac{\Delta c}{c_x} \right)$$

即

$$c_x = \frac{\Delta c}{10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1}$$

6 吸光光度法

6.1 Lambert-Beer定律

Lambert-Beer定律公式： $A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = abc$

A 为吸光度， T 为透射率（ $\frac{I}{I_0}$ ）， I_0 为入射光强度， I 为透射光强度， a 为吸收系数， b 为液层厚度， c 为溶液浓度。在此公式中， a 的单位是 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， b 的单位是 cm ， c 的单位是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若 c 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则采用摩尔吸光系数 ϵ 。吸光度具有加和性。

摩尔吸光系数和 a 的关系： $\epsilon = Ma$ (M 为摩尔质量)

摩尔吸光系数 ϵ 是吸收物质在一定波长和溶剂下的特征常数，不随溶液浓度变化而变化，仅与物质性质有关。

Lambert-Beer定律的适用范围：（稀溶液，入射光为单色光）

- 1.入射光为平行单色光且垂直照射；
- 2.吸光物质为均匀非散射体系；
- 3.吸光质点之间无相互作用（样品为稀溶液）；
- 4.无荧光或光化学现象。

偏离Lambert-Beer定律的原因：

- 1.单色光不纯
- 2.物理与化学因素

吸收曲线： $A - \lambda$ 图；工作曲线： $A - c$ 图。

6.2 分光光度计的组成

- 1.光源；2.单色器；3.吸收池；4.检测器；5.显示器。

6.3 显色反应的选择

选择显色反应的要求：

- 1.灵敏度高，通常 ϵ 为 $10^4 \sim 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的时候显色反应的灵敏度较高；
- 2.选择性好；
- 3.显色剂在测定波长处无明显吸收，显色剂和有色物的对比度 $\Delta\lambda > 60\text{nm}$ ；
- 4.反应生成的有色化合物组成恒定。

6.4 吸光度测量条件的选择

6.4.1 入射光的波长选择

入射光波长一般选择最大吸收波长 λ_{\max} 。

用最大吸收波长测定的原因：

1. 在 λ_{\max} 处 ϵ 最大，灵敏度最高；(灵敏度 $s = \frac{A_{lim}}{\epsilon}$)
2. 减少单色光不纯带来的误差。

如果 λ_{\max} 不在仪器的波长范围内或者干扰物质在此波长处有明显的吸收，可以使用非最大吸收处的波长。

6.4.2 参比溶液的选择

试样	显色剂	其他试剂	参比溶液
无吸收	无吸收	无吸收	纯溶剂
无吸收	略有	略有	试剂空白溶液（不加试样、其他试剂和溶剂）
其他组分有色	无吸收	无吸收	试样
有色	有色	无吸收	试样+掩蔽剂+显色剂

6.4.3 吸光度读数范围的选择

根据Lambert-Beer定律:

$$-\lg T = \epsilon bc \quad (1)$$

微分，有

$$-\lg(e) \frac{dT}{T} = \epsilon bdc \quad (2)$$

(2)除以(1)，得

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.4343}{T \lg T} dT$$

故浓度的相对误差仅与透光度 T 和透光度的绝对误差 ΔT 有关。

在 $T = \frac{1}{e} \approx 0.368$ 即 $A = \lg e \approx 0.4343$ 时，浓度的相对误差最小。

7 气相色谱法

7.1 色谱法概述

按照流动状态的不同，色谱分为1)气相色谱2)液相色谱3)超临界流体色谱

按照固定相的形式可以分为1)柱色谱2)薄层色谱3)纸色谱

气相色谱按照固定状态可以分为1)气固色谱(GSC)2)气液色谱(GLC)

气相色谱的应用范围：用于分离分析**相对分子量<400**，无腐蚀性的**气体**，**易液化的液体**，稳定、不易分解、不易反应的样品，特别适用于同系物和同分异构体的分离。

液相色谱法分为1)分配色谱法2)吸附色谱法3)离子色谱法4)空间排阻色谱法

液相色谱法的应用范围：用于分离分析**高沸点**、**热不稳定**、**离子型**的样品。

色谱法的优点：具有分离、分析双重功能，分离效能高，选择性好，灵敏度高，分析速度快，应用广泛

色谱法的不足之处：定性能力不强

7.2 色谱法相关术语

基线：仅有流动相通过检测器时的响应信号的记录。（稳定时，基线是一条直线）

保留值：表示试样中各组分在色谱柱内的滞留程度。

保留时间(t_R)：待测组分从进样到色谱峰出现最大值所需的时间。

死时间(t_M)：指不与固定相作用的物质（如空气）的保留时间。

调整保留时间(t'_R)：扣除了死时间的保留时间，即 $t'_R = t_R - t_M$ 。

保留体积(V_R)：指从进样到色谱峰出现最大值时通过的载气体积，有

$$V_R = t_R q_{V,0}$$

死体积(V_M)：色谱柱内除填充物固定相以外的空隙体积、色谱仪中管路的连接头间的空间、进样系统和检测器空间的总和，有 $V_M = t_M q_{V,0}$

调整保留体积(V'_R)：扣除了死体积后的保留体积，即 $V'_R = V_R - V_M$ ，

$$V'_R = t'_R q_{V,0}$$

相对保留值(r_{21})：组分2与组分1调整保留值之比，即

$$r_{21} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{V'_{R2}}{V'_{R1}}$$

相对保留值只与柱温和固定相性质有关。

峰宽(W): 自色谱峰两侧的转折点所作切线在基线上的截距, $W = 4\sigma$ 。

半峰宽($W_{\frac{1}{2}h}$): 峰高一半处色谱峰的宽度, $W_{\frac{1}{2}h} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} = 2.35\sigma$

标准偏差(σ): 流出曲线两拐点间距离的一半, 即0.607倍峰高处色谱峰宽度的一半。

色谱曲线的意义:

色谱峰数=样品中单组份的最少个数;

色谱保留值——定性依据;

色谱峰高或面积——定量依据;

色谱保留值或区域宽度——色谱柱分离效能评价指标;

色谱峰间距——固定相或流动相选择是否合适的依据。

分离度(R): 相邻两组分色谱峰保留值之差与两个组分色谱峰峰底宽度总和之半的比值。

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2}$$

公式中, 两组分保留时间的差值反映了色谱分离的热力学性质; 色谱峰的宽度反映了色谱过程中的动力学因素。故分离度是色谱柱总分离效能的评价指标。

一般采用 $R \geq 1.5$ 作为相邻两峰完全分离的标志。

提高分离度, 可以通过提高相对保留值 r_{21} , 最有效的手段是改变固定相, 改变柱温也可以改变相对保留值从而改变分离度。

7.3 定量分析的方法

分析组分 i 的质量 m_i 与检测器响应信号 (色谱峰的面积 A_i 或峰高 h_i) 成正比, 即 $m_i = f'_i A_i$ (f'_i 就是定量校正因子)

相对校正因子即组分和标准物质的绝对校正因子之比:

$$f_i = \frac{f'_i}{f'_s} = \frac{m_i/A_i}{m_s/A_s} = \frac{A_s m_i}{A_i m_s}$$

(下标 s 代表标准物质)

7.3.1 归一化法

使用条件：所有组分都能流出色谱柱且在检测器上均有响应，各组分峰没有重叠

待测组分的质量分数计算：

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} = \frac{f_i A_i}{\sum_{i=1}^n f_i A_i}$$

若各组分 f 的值接近，公式可以化为

$$w_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i}$$

归一化法的优点：简便准确，操作条件的变动对结果影响小。

归一化法的缺点：试样中所有组分必须全部出峰

7.3.2 内标法

适用条件：测定试样中的个别组分。

内标物的选定：试样中不存在的物质，加入后不发生化学反应，不影响出峰。

质量分数计算：

$$\begin{aligned} \frac{m_i}{m_s} &= \frac{f_i A_i}{f_s A_s} \\ m_i &= \frac{f_i A_i}{f_s A_s} m_s \\ w_i &= \frac{m_i}{m} = \frac{f_i A_i m_s}{f_s A_s m} \end{aligned}$$

$$\text{Usually, for internal standard, } f_s = 1, \text{ so } w_i = \frac{m_s f_i A_i}{m A_s}$$

内标法的优点：定量准确，进样量和操作条件不要求严格控制，试样中含有不出峰的组分亦能应用。

内标法的缺点：每次分析都要称取试样和内标物的质量，不适用于快速分析。

7.3.3 外标法

适用条件：大批量试样的快速分析。

方法：取被测试样的纯物质，制成一系列不同浓度的标准系列，测得相应的峰面积，作 $A_i \sim w_i\%$ 的工作曲线图。在相同条件下，测定试样 A_i ，由图查出相应的 $w_i\%$ 。

$$\frac{w_i}{w_s} = \frac{A_i}{A_s}$$

外标法的优点：操作和计算简便，不需要适用校正因子。

外标法的缺点：结果的准确度取决于进样量的重现性和操作条件的稳定性，**该法必须定量进样！**

7.4 气相色谱仪的组成

- 1)载气系统：提供洁净、流量稳定的载气；
- 2)进样系统：使样品瞬间气化；
- 3)色谱柱：完成样品的分离；
- 4)检测器：将组分浓度信号转化为电信号；
- 5)记录系统：记录色谱图，处理数据，控制仪器操作。

分离原理：

固定相	吸附原理
固体吸附剂(GSC)	吸附与脱附
担体和固定液(GLC)	溶解与挥发

对固定液的选择：

- 1)操作温度下，呈液态，粘度低；
- 2)挥发性小，热稳定性高，一般是高沸点有机物；
- 3)化学稳定性好，对组分有适当的溶解能力，并具有高选择性；
- 4)能牢固地吸附在担体表面，形成均匀和结构稳定的薄层。

固定液选择的原则：**相似相溶**

样品	固定液	试液出峰顺序
非极性组分	非极性固定液	按沸点由低至高出峰
极性组分	极性固定液	按极性由小至大出峰
极性和非极性的混合物	中等极性固定液	先非极性，后极性出峰
含氢键的组分	氢键型固定液	按氢键由弱至强出峰
复杂组分	特殊固定液	

固定液的用量：应以能均匀覆盖担体表面形成薄的液膜。

7.5 气相色谱的检测器

7.5.1 热导检测器(Thermal Conductivity Detector,TCD)

操作条件的选择:

- 1)桥电流 桥电流增加, 热丝温度升高, 有利于热传导, 灵敏度增加, 且 $S \propto I^3$ 。
增加桥电流可以提高灵敏度, 但不宜过高, 否则会引起噪声增大, 基线不稳, 甚至烧坏热丝。
- 2)检测器温度 降低池体温度则热丝和池体的温差增大, 可以提高灵敏度。但检测器温度不能低于柱温, 否则待测组分可能会在检测器中冷凝。
- 3)载气 载气与组分的热导系数相差越大, 灵敏度就越高。一般物质蒸气的热导系数较小, 所以选择热导系数大的 H_2 或 He 作为载气。

TCD的响应特性:

- 1)通用型检测器
- 2)灵敏度较低, 适合于大于几十ppm组分的测定
- 3)对卤化物、重金属酯响应较小
- 4)非破坏型检测器

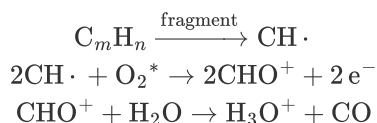
7.5.2 氢火焰离子化检测器(Flame Ionization Detector, FID)

检测对象: 适合有机物 (水中、大气中痕量有机物测定)

优点: 结构简单、灵敏度高 (能检测ng/mL级的痕量物质)、响应快、死体积小、线性范围宽、选择性好等。

缺点: 对无机化合物无响应, 检测时要破坏样品。

检测原理: 微量有机组分被载气带入检测器, 在氢火焰热能的作用下离子化, 产生的电子在发射极和收集极的外电场中, 定向移动而形成电流。



FID的响应特性:

- 1)选择性检测器: 对大多数有机物有响应, 对无机物无响应, 对含硫、卤素、氧、氮、磷的有机物响应很小;
- 2)灵敏度高, 一般比热导检测器高几个数量级, 能检测ppb级物质, 适于痕量分析;

3)线性范围宽, 在 10^7 以上;

4)结构简单、价格低廉。

7.6 气相色谱的操作条件

柱温的选择: 在使最难分离的组分能尽可能好的分离前提下, 尽可能采取**较低**的**柱温**, 以保留时间适宜, 峰形不拖尾为度。柱温**不能高于固定液的沸点**, 否则挥发流失。

汽化温度的选择: 汽化温度高为好, 但须低于试样分解温度。一般比柱温高30~70℃。

对于沸点范围较宽的试样, 适合采用程序升温。