

Part III-B: Analysis Chemistry

Lecture by 王敏

Note by THF

2024 年 11 月 26 日

目录

1 概论	2
2 误差和分析数据处理	3
2.1 准确度和精密度	3
2.1.1 准确度和误差	3
2.1.2 精密度和偏差	5
2.1.3 误差	6
2.2 如何提高分析结果的准确度	6
2.3 有效数字	7
2.3.1 修约规则	7
2.3.2 运算规则	8
2.4 有限量分析数据的统计处理	8
2.4.1 偶然误差的正态分布	8
2.4.2 t 分布	9
2.4.3 平均值的精密度和置信区间	10
2.4.4 可疑数据的取舍和显著性检验	11
2.4.5 相关和回归	12
3 酸碱滴定法	12
3.1 概述	12
3.2 基本原理	12
3.2.1 酸碱定义	12
3.2.2 酸碱的强度	13
3.2.3 分布系数	13
3.2.4 缓冲溶液的 pH	14
3.3 酸碱指示剂	15

3.3.1	指示剂的特点	15
3.3.2	指示剂变色范围的影响	16
3.3.3	混合指示剂	16
3.4	酸碱滴定曲线	16
3.4.1	强酸碱的滴定	16
3.4.2	弱酸碱（一元）的滴定	18
3.4.3	多元酸/碱的滴定	19
3.5	滴定应用	19
3.5.1	酸碱标准溶液的配制	19
3.5.2	常用酸碱标准溶液的配制与标定	20
3.5.3	酸碱滴定分析中的计算	20
3.5.4	滴定方式	21
4	配位滴定法	22
4.1	概述	22
4.2	配位滴定法的基本原理	23
4.3	配位滴定曲线	26
4.4	金属指示剂	27
4.5	配位滴定误差	28
4.6	配位滴定条件选择	28
4.7	配位滴定法的应用	28
5	氧化还原滴定法	29
5.1	配位滴定法基本原理	30
5.2	氧还反应进行的程度和速度	32
5.3	氧化还原滴定曲线	33
5.4	滴定突越范围的影响	34

Lecture 1

1 概论

20 世纪 20-30 年代: 分析化学出现四大反应平衡理论的建立

20 世纪 40-50 年代: 光电色谱仪器设备出现

Notation. Bloch F and Purcell E M 建立核磁共振测定

Martin A J P and Synge R L M 建立气相色谱

Heyrovsky J 建立极谱分析法

20 世纪 70 年代以来: 计算机参与自动化

Notation. 分析化学分析方法: 3S+2A

3S: Sensitivity, Selectivity, Speediness

2A: Accuracy, Automatics

分析化学主要发展趋势:

{ 在线分析
原位分析
实时分析
活体分析
...

Notation. 分析过程的步骤:

1. 分析方法选择
2. 取样 (Sampling, 具代表性的样本)
3. 制备试样 (适合与选定的分析方法, 消除可能的干扰)
4. 分析测定 (优化条件, 仪器校正, 方法验证)
5. 结果处理和表达 (统计学分析, 测量结果的可靠性分析, 书面报告)

Notation. 制备试样首先需要进行样品前处理

方法验证: 线性性, 灵敏性等

Lecture 2

2 误差和分析数据处理

Notation. “挑数据”: 做标准曲线

标品浓度 (0,1,2,3,4,5,6,7)

吸光度 (0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.001,0.6,0.7)

对于可疑数据, 需要通过其他方法进行确认 (至少 3 次试验)

2.1 准确度和精密度

2.1.1 准确度和误差

Definition. 准确度 (Accuracy): 测量值和真值的接近程度, 准确度的高低用误差大小衡量

Definition. 误差 (error): 测量结果和真值的差值

误差具有客观性和普遍性

实验结果都有误差, 测量值只能尽可能接近真实值

Definition. 约定真值：由国际计量大会定义的单位及我国的法定计量单位

Example. 国际单位制基本单位“米”、“克”等

Notation. 约定真值是有一个量的真值的近似值，误差可以忽略不计

Definition. 标准值：采用可靠的分析方法、在不同实验室、由不同的分析人员、对同一个试样反复多次测定后将大量数据用数理统计求得的测量值

误差的表示方法：

$$\delta = x - \mu.$$

Definition. 绝对误差： δ

测量值： x

真值： μ

相对误差：RE%

绝对误差 (Absolute Error) 可正可负，单位为测量值的单位

绝对误差的绝对值越小，准确度越高

相对误差 (Relative Error, RE)：

$$\text{RE}\% = \frac{\delta}{\mu} \times 100\%.$$

或：

$$\text{RE}\% = \frac{\delta}{x} \times 100\%.$$

相对误差无单位，可正可负

Example. 有真实值为 0.0020g 和 0.5000g 的两个样品，称量结果分别为 0.0021g 和 0.5001g，计算相对误差和绝对误差

$$\delta_1 = 0.0021 - 0.0020 = 0.0001, \quad \delta_2 = 0.5001 - 0.5000 = 0.0001 = \delta_1$$

$$\text{RE}_1\% = \frac{0.0001}{0.0020} \times 100\% = 5\%$$

$$\text{RE}_2\% = \frac{0.0001}{0.5000} \times 100\% = 0.02\%.$$

Notation. RE 要求：测高含量组分，RE 可小；测低含量组分，RE 可大
高含量组分对应化学分析法；低含量组分对应仪器分析法

2.1.2 精密度和偏差

Definition. 精密度: 在规定的测定条件下, 多次平行测定结果相互吻合的程度, 精密度高低用偏差衡量

偏差: 单个测量值和测量平均值的差距

Definition. 绝对偏差: d

相对偏差: $d\%$

平均偏差: \bar{d}

标准偏差: SD

相对标准偏差: RSD

绝对偏差:

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

相对偏差:

$$d\% = \frac{d}{\bar{x}}.$$

平均偏差:

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}.$$

相对平均偏差:

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n \cdot \bar{x}} \times 100\%.$$

标准偏差:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (n \leq 20).$$

$n-1$ 称为自由度

相对标准偏差 (RSD , 变异系数):

$$RSD = \frac{S_x}{\bar{x}} \times 100\%.$$

RSD 越小, 数据越集中, 精密度越高

Notation. 方法的精密度考察:

1. 重复性 (repeatability): 同一实验室, 较短时间间隔, 同一分析人员对同一试样测定所得结果的接近程度
2. 中间精密度 (intermediate precision): 改变某些试验条件对同一试样测定结果的接近程度
3. 重现性 (reproducibility): 不同实验室, 不同人员对同一试样测试结果的接近程度

Notation. 精密度和准确度的关系:

1. 精密度高是准确度高的前提
2. 精密度高, 准确度不一定高
3. 只有精密度和准确度都高的数据才可取

Notation. 准确度体现结果的正确性, 精密度体现结果的重现性

2.1.3 误差

Notation. 误差分类：系统误差、偶然误差（随机误差）

Definition. 系统误差（可定误差）：分析中由某些确定原因造成的误差

特点：

1. 重现性
2. 单向性
3. 可以校正消除
4. 影响准确度

Notation. 系统误差分类：

{ 方法误差：方法不完善
仪器误差：仪器本身缺陷
试剂误差：试剂有杂质
操作误差、主观误差

Definition. 偶然误差（随机误差）：由偶然因素影响

特点：

1. 无单向性（方向大小不确定）
2. 符合统计学规律（大误差出现的概率小，随机误差的正态分布）
3. 可以通过增加平行测定次数减小
4. 影响精密度

Definition. 过失：由分析工作者粗心大意造成，可以避免

Lecture 3

2.2 如何提高分析结果的准确度

1. 选择合适的分析方法：

Notation. 对于化学分析法：适用于常量组分（>1%）的分析

对于仪器分析法：适用于微量组分（0.01 ~ 1%）或痕量组分（<0.01%）的分析

2. 减少相对误差：增大取样量
3. 减少偶然误差：增加平行测试次数（ ≥ 3 ，活体测试 ≥ 6 ）
4. **消除**系统误差：

Notation. 常用方法：

1. 与经典方法比较：（用其他方法测试该方法）
2. 对照试验（control test）：（用其他样本对比）

3. 回收试验/标准加入法: 测量原样本 x_1 , 加入某标准量 x_2 , 测量加入后的样本 x_3 , 计算回收率:

$$\text{Recovery}\% = \frac{x_3 - x_1}{x_2} \times 100\% \approx 95\% \sim 105\%.$$

4. 空白试验: 不加试样测试, 得到并扣去空白值, 用于检验由试剂、容器等引入杂质导致的系统误差

5. 仪器校正

2.3 有效数字

Definition. 有效数字: 分析工作中实际上能测量到的数字

原则上:

1. 在记录测量数据时, 只允许保留一位可疑数字 (欠准数字)
2. 误差是末尾数的 ± 1 个单位

Example. 在分析天平上称出 $m = 21.5370\text{g}$, 则真值为 $21.5370 \pm 0.0001\text{g}$

Notation. 有效数字的末尾 0 不可省略: 反映相对误差

Question. 如何判断有效数字的位数?

1. 在数据中 1 ~ 9 均为有效数字 (0 待定)
2. 算式中的倍数、分数及某些常数 (π, e 等) 可看为无数位有效数字
3. 变化单位时有效数字的位数必须保持不变, 如 $0.0015\text{g} = 1.5\text{mg}$
4. pH 和 pK_a 等对数值, 有效数字仅取决于小数部分, 例: $\text{pH} = 4.23$, 有效数字 2 位

Notation. 0 的位置和有效数字:

1. 小数前的 0 起定位作用, 后面的 0 为有效数字
2. 整数后的 0 不一定是有效数字

Example. $36000 \Rightarrow 3.60 \times 10^4$: 3 位有效数字

2.3.1 修约规则

1. 四舍六入五留双, 五后有数需进位
2. 修约标准偏差: 只进不舍, 降低精密度, 提高可信度
 - 2.1. 可多保留一位有效数字进行计算
 - 2.2. 与标准限度值比较不应修约

表 1: 修约为两位

原值	修约值	原因
3.249	3.2	四舍
8.361	8.4	六入
6.550	6.6	五留双
6.250	6.2	五留双
6.252	6.3	五后有数

2.3.2 运算规则

1. 加减法: 结果的小数位数以小数点后位数最少的为标准

Example.

$$0.0121 + 25.64 + 1.057 = 26.7091 \approx 26.71.$$

2. 乘除法: 取相对误差最大的为标准

Example.

$$\frac{0.0325 \times 5.10 \times 60.1}{139.8} \approx 0.0712.$$

Notation. 对于高含量组分 ($w > 10\%$), 分析结果一般保留 4 位有效数字

对于中等含量组分 ($1\% < w < 10\%$), 保留 3 位

对于微量组分 ($w < 1\%$), 保留 2 位

2.4 有限量分析数据的统计处理

2.4.1 偶然误差的正态分布

正态分布的概率密度函数:

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}.$$

Notation. x : 测量值

μ : 无限次测量的总体平均值

σ : 总体偏差

特点:

1. 当 $x = \mu$ 时, y 最大: 大部分测量值集中在算术平均值附近
2. 函数图像以 $x = \mu$ 的直线对称: 正负误差出现的概率相同
3. $x \rightarrow -\infty$ 或 $x \rightarrow +\infty$ 时: 无限趋近 x 轴

4. μ 越大, 数据越分散, 函数图像矮小、坡度较缓

5.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1.$$

Notation. 若令

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}.$$

则:

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2}.$$

称为标准正态分布曲线

Notation. 3σ 标准: 测量结果需要有 99.7% 以上的数据在真值范围内, 即:

$$\int_{\mu-3\sigma}^{\mu+3\sigma} f(x) dx \approx 99.7\%.$$

2.4.2 t 分布

Definition. t 分布为有限量数据 n 平均值的概率误差分布

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}.$$

\bar{x} : 样本平均值

S : 样品标准偏差

t 值随自由度 f ($f = n - 1$) 而变

当 $f \rightarrow +\infty$ 时为正态分布

Notation. t 分布和正态分布的异同:

相同: 形状相似, 积分面积表示概率

不同: t 不同时概率不同

Notation. t 分布相关概念:

1. 自由度 f

2. 置信区间: 以测定区间为中心, 包括总体平均值在内的可信范围

$$\bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}.$$

3. 置信水平 (置信度 P): 样本平均值落在置信区间的概率

$$P = \mu \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}.$$

4. 显著性水平 $\alpha = 1 - P$

t 值的表达: 一定 P 下, $t \rightarrow t_{\alpha, f}$

2.4.3 平均值的精密度和置信区间

Example. 有一个样品, m 个人各测量 n 次, 计算出每个人测得的平均值, 平均值的分布符合正态分布

平均值的标准偏差/平均值的精密度:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}.$$

即: 增加平行测定次数 n 可以减小平均值的标准偏差 $S_{\bar{x}}$

Notation. 增加测定次数, 平均值的标准偏差呈反比变化, 一般 3 到 4 次已经可以达到目标, 继续增加效果不显著

Lecture 4

10.08

Notation. 常用估计法: 点估计

求 x 和 \bar{x} 进行比较

平均值置信区间:

1. 单次

$$\mu = x \pm u\sigma.$$

其中 $u = (x - \mu)/\sigma$ (见标准正态分布曲线)

2. 多次: 使用 $\sigma_{\bar{x}}$ 代替 σ

$$\mu = \bar{x} \pm u\sigma_{\bar{x}} = \bar{x} \pm u \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}.$$

3. 少量: t 分布

$$\mu = \bar{x} \pm tS_{\bar{x}} = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}.$$

可以用 X_U 表示上限, X_L 表示下限

Notation. 置信水平越高, 置信区间越宽

通常置信水平取 $P = 0.95$ 或 $\alpha = 0.05$

置信区间反映估计的精密度

置信水平说明估计的把握程度

Notation. 1. μ 为一个定值, 无随机性

2. 单侧检验大于或小于总体均值, 双侧检验同时大于和小于总体均值

2.4.4 可疑数据的取舍和显著性检验

主要使用 G 检验 (可疑数据取舍) $\rightarrow F$ 检验 (精密度检验) $\rightarrow t$ 检验 (准确度检验)

Notation. F 检验和 t 检验合称显著性检验

Notation. G 检验

在一组平行测量数据中有过高或过低的数据, 称为可疑数据/异常值/逸出值

1. 确定可疑值 x_q , 求出包括可疑值在内的平均值 \bar{x}
2. 求出可疑值与平均值之差的绝对值 $|x_q - \bar{x}|$
3. 计算包括可疑值在内的标准偏差 S

$$G = \frac{|x_q - \bar{x}|}{S}.$$

4. 根据置信度 P 得到 α , 查表得 G 的临界值 $G_{\alpha,n}$, 若 $G > G_{\alpha,n}$, 则数据应当舍弃

Notation. F 检验

判断两组数据间存在偶然误差是否有显著不同

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}, (S_1 > S_2).$$

f_1, f_2 为 S_1, S_2 的自由度

P 一定时, 查表得 F_{α, f_1, f_2} , 比较 $F < F_{\alpha, f_1, f_2}$ 则无显著性差异

Notation. t 检验

判断某一分析方法或操作过程中是否存在较大的系统误差

1. 使用 \bar{x} 和 μ 的比较: 已知真值的 t 检验

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}.$$

2. 两组样本平均值比较: 未知真值的 t 检验

两组数据:

$$\begin{cases} n_1, s_1, \bar{x}_1 \\ n_2, s_2, \bar{x}_2 \end{cases}.$$

当 $s_1 \approx s_2$, 令合并标准偏差:

$$s_R = \sqrt{\frac{\text{偏差平方和}}{\text{总自由度}}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 - 1 + n_2 - 1}}.$$

$$\Rightarrow t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_R} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}.$$

查表得 $t_{\alpha, f}$ (若无真值使用总自由度 $f = f_1 + f_2$), 比较 $t, t_{\alpha, f}$

Notation. 更常用的数据组比较准确度方法: ANOVA 分析

通过比较 p 值判断, 用 * 号个数表示差异的大小

2.4.5 相关和回归

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \times \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}.$$

作业: P25, 8、9 题

3 酸碱滴定法

3.1 概述

滴定分析法 (titrimetry) 是一种定量分析方法

Notation. 将已知准确浓度的试剂溶液低加到待测物质的溶液中, 通过滴加试剂的浓度和体积, 定量计算待测物质的含量

滴定分析法又称容量分析法

特点:

1. 准确度高、适于常量组分分析 (组分含量 $> 1\%$, 取样量 $> 0.1\text{g}$)
2. 易于操作
3. 快速

Notation. 基本术语:

滴定剂: 浓度准确已知的试样溶液

滴定: 将滴定剂通过滴定管逐滴滴加到被测物质溶液中的过程

化学计量点: 滴定剂与待测溶液按化学计量关系完全反应的点, 用 sp 表示

指示剂: 发生颜色改变指示终点的物质

滴定终点: 指示剂发生颜色改变的点, 用 ep 表示

滴定误差: 滴定终点和化学计量点的差距, 用 TE 表示

3.2 基本原理

3.2.1 酸碱定义

1. 电离理论

$$\begin{cases} \text{酸: 能电离出 } \text{H}^+ \text{ 的物质} \\ \text{碱: 能电离出 } \text{OH}^- \text{ 的物质} \end{cases}.$$

2. 质子理论

$$\begin{cases} \text{Brønster 酸: 能给出质子的物质} \\ \text{Brønster 碱: 能接受质子的物质} \end{cases}.$$

Notation. 共轭酸碱对: 酸 \leftrightarrow 碱 (质子)

两性物质: 能给出和接受质子的物质 (例: 水)

3.2.2 酸碱的强度

1. 酸 HA 的解离常数:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

2. 碱 BOH 的解离常数:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$$

Lecture 5

10.15

3.2.3 分布系数

Definition. 分布系数: δ

用 $\delta_0, \delta_1, \delta_2 \dots$ 来表示电荷数为 $0, 1, 2 \dots$ 的组分的分布系数

一元弱酸的浓度 (分析浓度) 为 c , 解离平衡后:

$$\begin{aligned}\delta_{\text{HA}} &= \frac{[\text{HA}]}{c} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \\ &= \frac{1}{1 + K_a/[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \\ \delta_{\text{A}^-} &= \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}.\end{aligned}$$

易得 $\delta_{\text{HA}} + \delta_{\text{A}^-} = 1$

Example. 计算 pH=5 是 0.10mol/L HAc 溶液中各组分 ($\text{HAc}, \text{Ac}^-, \text{H}^+$) 的分布系数 δ 和平衡浓度 c

解: $[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{mol/L}, K_a = 1.7 \times 10^{-5}$

计算 δ :

$$\begin{aligned}\delta_0 = \delta_{\text{HAc}} &= \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} = 0.37. \\ \delta_1 = \delta_{\text{Ac}^-} &= 1 - \delta_{\text{HAc}} = 1 - 0.37 = 0.63.\end{aligned}$$

...

Notation. 一元强酸 H^+ 的浓度 (精确式)

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_w}}{2}.$$

忽略水的解离 ($c_a \geq 20[\text{OH}^-]$), 可以近似为下式 (最简式):

$$\begin{cases} [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c_a \\ \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg c_a \end{cases}.$$

Notation. 一元弱酸的 pH 计算:

精确式:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2 &= K_a (c_a - [\text{H}^+]) . \\ [\text{H}^+] &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4c_a \cdot K_a}}{2} . \end{aligned}$$

近似式 ($c_a K_a < 20K_w, c_a/K_w \geq 500$)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c_a K_a + K_w}.$$

最简式 ($c_a K_a \geq 20K_w, c_a/K_w \geq 500$)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}.$$

Notation. 两性物质 pH 计算

精确式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} (K_{a2} [\text{HB}] + K_w)}{K_{a1} + [\text{HB}]}}.$$

近似式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} (K_{a2} c + K_w)}{K_{a1} + c}}.$$

最简式:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a1} K_{a2}} . \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) . \end{aligned}$$

3.2.4 缓冲溶液的 pH

Notation. 缓冲溶液的种类:

1. 共轭酸碱对
2. 两性物质, 如 $\text{H}_2\text{PO}_4 \sim \text{HPO}_4^{2+}$ (PBS, 磷酸缓冲盐)
3. 高浓度的强酸/强碱

Notation. 缓冲溶液有缓冲能力/缓冲容量 β , 与缓冲溶液的总浓度与组分有关

1. 总浓度 $\propto \beta$
2. 缓冲组分的浓度比 $\rightarrow 1 \propto \beta$
- 3.

缓冲溶液的 Henderson 缓冲公式:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_a}{c_b}.$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_b}{c_a}.$$

Notation. 生物上常用的缓冲溶液:

1. 三(羟甲基)氨基甲烷 +HCl (tris-HCL)
2. HEPES

Lecture 6

10.22

3.3 酸碱指示剂

3.3.1 指示剂的特点

指示剂 (Indicator, In)

1. 弱的有机酸/碱
2. 共轭酸碱对的颜色明显不同
3. 在不同 pH 下结构变化



Notation. 指示剂的作用原理: 指示剂的分子结构变化

Example. 常用指示剂:

1. 甲基橙 (MO): $\text{p}K_a = 3.4$, 碱性呈黄色, 酸性下质子化呈红色
2. 酚酞 (PP): $\text{p}K_a = 9.1$, 酸性下呈无色, 碱性呈红色

Notation. 不同指示剂变色点和变色范围不同

对于解离平衡:

$$\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^- \quad K_{\text{HIIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIIn}]}.$$

$$\Rightarrow \frac{K_{\text{HIIn}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIIn}]}.$$

当 $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIIn}} + 1$ 或 $[\text{In}^-]/[\text{HIIn}] \geq 10$ 时看到的是碱式色

当 $\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIIn}} - 1$ 或 $[\text{In}^-]/[\text{HIIn}] \leq \frac{1}{10}$ 时看到的是碱式色

Notation. 理论变色范围: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIIn}} \pm 1$

理论变色点: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIIn}}$ 或 $[\text{In}^-]/[\text{HIIn}] = 1$

甲基橙的理论变色点: $4.4 \sim 2.4$

甲基橙的实际变色点: $4.4 \sim 3.1$

Notation. 指示剂的变色范围越窄, 变色越敏锐

3.3.2 指示剂变色范围的影响

1. 温度: $T \rightarrow K_{\text{HIn}} \rightarrow$ 变色范围变化

Example. 甲基橙 (18°C): $3.1 \sim 4.4$

甲基橙 (100°C): $2.5 \sim 3.7$

2. 电解质: $c_{\text{离子浓度}} \rightarrow K_{\text{HIn}} \rightarrow$ 变色范围变化
3. 滴定次序: 无色 \rightarrow 有色, 浅色 \rightarrow 深色
4. 指示剂用量:

Example. 单色指示剂:

设指示剂浓度为 C_{HIn} , 当 $[\text{In}^-]=a$ 达到一定浓度时观察到颜色发生变化

$$\frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]} = \frac{a}{C - a}.$$

当 C_{HIn} 变化时 pH 也变化, 导致变色点偏移, 即浓度可影响变色范围

双色指示剂: 与 C_{HIn} 无关

3.3.3 混合指示剂

Notation. 混合指示剂: 变色更敏锐、范围更窄

1. 指示剂 + 惰性染料

Example. 甲基橙 + 靛蓝: 变色范围 $4.4 \sim 3.1$, 变化颜色: 绿色 \rightarrow 无色 \rightarrow 紫色

2. 混合两种或两种以上的指示剂

Example. 溴甲酚绿 + 甲基红: 变色范围 $4.9 \sim 5.1 (\pm 0.1)$, 变色: 橙红 \rightarrow 灰色 \rightarrow 绿色

3.4 酸碱滴定曲线

Notation. x 轴的两种:

1. 滴定体积 V_T or V_t
2. 滴定分数 $\frac{V_T}{V_{\text{Total}}}$

3.4.1 强酸碱的滴定

滴定常数:

$$K_t = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} = 10^{14}.$$

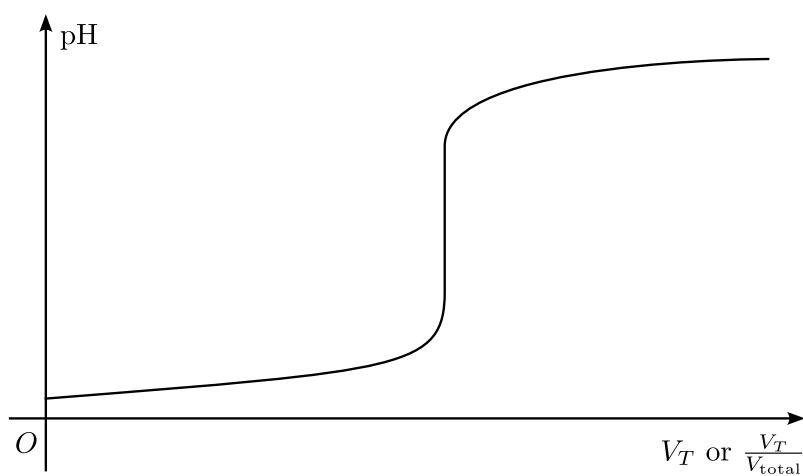


图 1: 酸碱滴定曲线

滴定的四个阶段

{	滴定开始前
	化学计量点前
	化学计量点
	化学计量点后

Example. 使用 $\text{NaOH}(V_b)$ 滴定 $\text{HCl}(V_a, c_a = 0.1\text{mol/L})$

1. 滴定开始前 ($V_b = 0$): 溶液组成: HCl
2. 滴定至化学计量点前 (before sp.): 溶液: $\text{HCl} + \text{NaCl}$

$$[\text{H}^+] = c_a \frac{V_a - V_b}{V_a + V_b}.$$

Notation. 化学剂量点前 0.1%: $\text{pH}=4.3$

3. 化学计量点 (sp.): 溶液: NaCl , $\text{pH}=7$
4. 化学计量点后 (after sp.): 溶液: $\text{NaCl} + \text{NaOH}$

Notation. 化学剂量点后 0.1%: $\text{pH}=9.7$, 滴定剂仅多加 0.2mL

Notation. 化学计量点前后滴定分数 0.1 % 为滴定突越范围 (ΔpH)

Notation. 被滴定试剂 H^+ / OH^- 浓度越大, 可选指示剂越多 (突越范围越大)
浓度每增加 10 倍, 突越范围 (ΔpH) 增大 2 个单位

Notation. 指示剂选择原则: 指示剂的变色范围部分或全部落在 ΔpH 内

3.4.2 弱酸碱 (一元) 的滴定

Example. $\text{NaOH} 0.1000\text{mol/L}$ 滴定醋酸 (HAc) 0.1000mol/L

滴定常数:

$$K_t = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_w}.$$

1. 滴定开始前 (起点较高):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_a} \implies \text{pH} \approx 2.88.$$

2. 化学计量点前 (存在缓冲作用, pH 增加速率减缓):

$$\begin{aligned} [\text{Ac}^-] &= \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} \\ [\text{HAc}] &= \frac{c_a V_a - c_b V_b}{V_a + V_b} \\ \text{pH} &= \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \approx 7.76. \end{aligned}$$

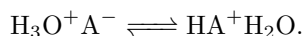
3. 化学计量点 (滴定突越范围减小)

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b c_b} = \sqrt{\frac{K_a}{K_w} c_b} \\ \text{pOH} &\approx 5.28 \quad \text{pH} \approx 8.72. \end{aligned}$$

4. 化学计量点后与强酸碱滴定一样

指示剂选择: 酚酞

Notation. 强酸滴定弱碱:



指示剂选择: 甲基橙、甲基红

Lecture 7

10.29

Notation. $K_a < 10^{-9}$ 的弱酸无法准确滴定

判断弱酸/弱碱能否被准确滴定:

$$c_a K_a \geq 10^{-8} \quad c_b K_b \geq 10^{-8}.$$

Example. 酸的浓度为 0.1000mol/L , 则其 $K_a \geq 10^{-7}$ 才能被准确滴定

3.4.3 多元酸/碱的滴定

Notation. 首先解决:

1. 能准确滴定至第几级解离产物
2. 是否能准确滴定、能形成几个 pH 突越
3. 选择什么指示剂

准确滴定

$$c_a K_a \geq 10^{-8} \quad c_b K_b \geq 10^{-8}.$$

分布滴定

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \geq 10^4 \quad \frac{K_{b_1}}{K_{b_2}} \geq 10^4.$$

判断第二级解离的 H^+ 是否影响第一步

Example. 用 0.1000mol/L NaOH 滴定 0.1000mol/L 磷酸:

磷酸: $K_{a_1} = 10^{-2.16}$, $K_{a_2} = 10^{-7.12}$, $K_{a_3} = 10^{-12.32}$

判断是否能准确滴定:

第一步: $c_a K_{a_1} = 10^{-1.16} > 10^{-8}$ 且 $K_{a_1}/K_{a_2} = 10^{4.96} > 10^4$

第二步同理: 可以准确分步滴定

第三步: $c_a K_{a_3} < 10^{-8}$, 不能准确滴定

指示剂选择

只看化学计量点的 pH

Example. 以磷酸为例: 第一化学计量点 pH=4.68: 甲基橙、甲基红、溴甲酚绿 + 甲基橙

第二化学计量点 pH=9.76: 酚酞、百里酚酞、酚酞 + 百里酚酞

3.5 滴定应用

3.5.1 酸碱标准溶液的配制

Definition. 基准物质: 用于直接配置或标定标准溶液的物质

Notation. 基准物质常用纯金属或纯化合物

对基准物质的要求:

1. 组成与化学式完全相符
2. 纯度足够高 (主成分含量 >99.9%)

- 2.1. 杂质不能影响反应
3. 性质稳定
4. 有较大的摩尔质量
5. 按滴定反应式定量反应

Definition. 标准溶液: 已知准确浓度的试剂溶液

标准溶液浓度: 物质的量浓度 c

Notation. 滴定度 (*titer*): 每毫升标准溶液相当于被测物质的质量, 用 $T_{T/B}$ 表示

$$T_{T/B} = \frac{m_B}{V_T}.$$

配置标准溶液:

Notation. 直接法: 称量 \Rightarrow 溶解 \Rightarrow 定容 \Rightarrow 标签

Notation. 标定法 (非标准物质的标准溶液配置):

配置为近似于所需浓度的溶液后, 使用标定后的标准溶液标定该溶液

Example. 配置 0.1 mol/L HCl 标准溶液:

1. 浓盐酸稀释为近似 0.1 mol/L
2. 用基准物质硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 标定

3.5.2 常用酸碱标准溶液的配制与标定

Notation. 酸标准溶液: 最常用 0.1 mol/L

最常用 HCl, 配置方法: 浓盐酸间接法

标定使用的基准物质: 无水碳酸钠 (易吸湿), 硼砂 (易风化)

常用指示剂: 甲基橙、甲基红

Notation. 碱标准溶液: 最常用 NaOH, 配置方法: 浓碱间接法 (NaOH 易吸水和 CO_2 , KOH 较贵)

标定使用基准物质: 邻苯二甲酸氢钾 (纯净、易保存、摩尔质量大)、草酸

3.5.3 酸碱滴定分析中的计算

计量关系:

$$tT + bB = cC + dD.$$

Notation. 标定法配置:

$$c_T = \frac{t}{b} \times \frac{m_b}{M_b V_T}.$$

Notation. 物质的量浓度和滴定度之间的关系:

$$\frac{n_b}{n_t} = \frac{c_T \cdot V_T}{T_{T/B} \cdot V_T / M_B} = \frac{c_b \times 10^{-3} \times M_B}{T_{T/B}}.$$

Notation. 被测组分百分含量:

$$\omega_B\% = \frac{m_B}{m} = \frac{n_B M_B}{m} = \frac{b}{t} \times \frac{c_t V_t M_B}{m} \times 100\%.$$

Example. $T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = 0.005022\text{g/mL}$, 测定 0.5000g Fe , 用去标准溶液 25.10 mL , 计算 $T_{K_2Cr_2O_7/Fe_3O_4}$ 和试样中 Fe 和 Fe_3O_4 的质量分数

3.5.4 滴定方式

直接滴定
间接滴定
返滴定
置换滴定

Notation. 直接滴定要求 (重点):

1. 反应必须反应完全、定量进行
2. 反应必须较快
3. 反应必须有确定的化学计量关系
4. 必须有适当简便的方法确定终点

Example. 用 $NaOH$ 滴定乙酰水杨酸

缺点: 乙酰基可能被碱水解

改进: 使用中性乙醇溶解, 使用已知滴定度计算

Notation. 返滴定: 适用于反应较慢、难溶、无合适的指示剂

1. 准确加入定量且过量的标准溶液 A
2. 加入待测物质
3. 等待彻底反应完全
4. 使用另一种标准溶液 B 滴定剩余的标准溶液 A

Example. HCl 标定固体 ZnO (难溶)、 HCl 标定 $CaCO_3$, $AgNO_3$ 标定 Cl^-

Notation. 置换滴定: 适用于无明确定量关系、有副反应

1. 用适当试剂与待测物质反应, 定量置换出另一种物质
2. 用标准物质滴定置换出的物质

Notation. 间接滴定: 适用于不能与滴定剂直接反应

Example. $KMnO_4$ 滴定 Ca^{2+} : 先使用草酸沉淀, 使用硫酸溶解, 用高锰酸钾测定脱落的草酸根浓度

Example. 硼酸 (酸性极弱, 不能直接滴定): 使用甘油结合生成甘油硼酸 ($K_a = 4.26$) 后可以滴定

Lecture 8

11.05

Notation. 药物本身含有金属离子：通过对金属离子定量分析控制药品质量

Example. 复方葡萄糖酸钙口服溶液：

葡萄糖酸钙 50g

乳酸钙 50g

辅料 适量

水 适量

Example. 重质碳酸镁：治疗胃溃疡，含杂质氧化钙
药典规定该药品氧化钙杂质不得超过 0.60%

4 配位滴定法

- 概述
- 基本原理
- 条件选择
- 应用

4.1 概述

Definition. 配位滴定法又称络合滴定法，以**配位反应**为基础的滴定方法

配合物的生成：中心元素（阳离子、原子，提供空轨道）+ 配体（阴离子、分子，提供电子对）

Notation. *Review:* 直接滴定的四大要求

- 明确的剂量比
- 反应完全
- 反应迅速
- 明确的指示终点的方式

⇒ 配位反应对反应的要求：

- 配位比恒定
- 生成的配合物足够稳定（可逆反应）
- 反应迅速
- 合适的方法判断终点

配位剂种类：

- 无机配位剂：逐级配位，速率较慢

Example. SCN⁻, CN⁻, CO 等

◦ 有机配位剂: 羧酸类配位剂

Example. EDTA: 乙二胺四乙酸, 可用于数十种金属离子的滴定

EDTA 可以提供大量孤对电子: -NHR, -COOR

EDTA 为六齿配体, 且由于其中的氨基可以结合质子, 因此认为 EDTA 为六元酸

Notation. EDTA 难溶于水 (0.2g/L) 但 EDTA 可溶于碱, 一般使用 EDTA 的二钠盐 (111g/L)

EDTA 在水溶液中存在七种型体: $H_iY^{i-4}, i \in [0, 6]$, 其中 Y^{-4} 为最佳型体

EDTA 的特点:

- 广泛
- 稳定
- 配位比简单 (1: 1)
- 配位反应速度快
- 反应完全, 水溶性好
- 与无色金属离子生成无色配合物, 与有色金属离子生成颜色更深的配合物

其他羧酸类配位剂:

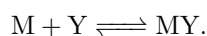
- EGTA
- NTA (氨三乙酸)
- EDTMP (乙二胺四甲叉磷酸)
- EDTP (乙二胺四丙酸)

4.2 配位滴定法的基本原理

配位平衡

Notation. 配合物的稳定常数:

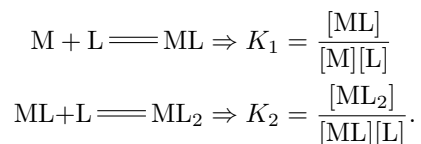
反应



对应的稳定常数:

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}.$$

Notation. 逐级配位常数:



累计稳定常数:

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}.$$

Notation. 配位反应的副反应系数:

- 辅助配位效应: 与其他单齿配体配位
- 羟基配位效应: 与羟基配位
- 酸效应: 有氢离子存在时配体的型体发生变化
- 共存离子效应: 配体与其他中心离子配位
- 混合配位效应: 中心离子同时和目标配体和其他配体配位 (利于主反应进行)

副反应系数 α :

$$\alpha = \frac{[\text{X}']}{[\text{X}]}.$$

$[\text{X}]$ 代表总平衡浓度, $[\text{X}']$ 代表参与反应的平衡浓度

Notation. 配位剂的副反应系数:

$$\left\{ c_Y \left\{ \begin{array}{l} [\text{Y}'] \\ [\text{HY}^+ \text{H}_2\text{Y}^+ \dots + \text{H}_n\text{Y}^+ \text{NY}] \end{array} \right. \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{Y}] \\ [\text{MY}] \end{array} \right. \right\}.$$

副反应系数

$$\alpha_Y = \frac{[\text{Y}']}{[\text{Y}]}.$$

副反应产物 HY, NY 等和游离态 Y 为 $[\text{Y}']$, 只有 Y 为 $[\text{Y}]$, 所有包含 Y 的部分为 c_Y
可再分为 $\alpha_{Y(\text{H})}$ 和 $\alpha_{Y(\text{N})}$

酸效应系数 $\alpha_{Y(\text{H})}$:

$$\begin{aligned} \alpha_{Y(\text{H})} &= \frac{[\text{Y}']}{[\text{Y}]} \\ &= 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a6}} + \dots + \frac{[\text{H}^+]^6}{K_{a6} K_{a5} K_{a4} \dots K_{a1}}. \end{aligned}$$

当 $\text{pH} > 12$ 时可以忽略酸效应

共存离子效应系数:

$$\begin{aligned} \alpha_{Y(\text{N})} &= \frac{[\text{Y}']}{[\text{Y}]} = \frac{[\text{Y}] + [\text{NY}]}{[\text{Y}]} \\ &= 1 + K_{\text{NY}}[\text{N}]. \end{aligned}$$

金属离子的副反应系数

Definition. α_M : 未与 EDTA 配位的金属离子以各种形式存在的浓度与总浓度比

$$\begin{aligned}\alpha_{M(L)} &= 1 + \frac{[ML]}{[M]} + \dots + \frac{[ML]_n}{[M]} \\ &= 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i.\end{aligned}$$

同理可得 $\alpha_{M(OH)} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [OH]^i$

$\lg \alpha$ 均可以查表得知

若溶液中配位剂有 P 种:

$$\alpha_M = \frac{[M^+]}{[M]} = \sum_{i=1}^n \alpha_{M(L)_i} + (1 - P).$$

配合物的副反应系数

配合物的副反应可以推动主反应的进行

$$\alpha_{MY} = \frac{[MY']}{[MY]} \approx 1.$$

即一般情况下生成的副产物稳定性非常低, 该反应几乎不发生

Notation. 在酸性/碱性较强的条件下不能忽略:

$$\begin{aligned}\alpha_{MY(H)} &= 1 + K_{MHY} \times [H^+] \\ \alpha_{MY(OH)} &= 1 + K_{M(OH)Y} \times [OH^-].\end{aligned}$$

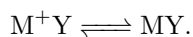
重点题目: 例 5-3

Lecture 9

11.12

Review:

反应



有大量副反应存在, 如 $M + L \rightleftharpoons ML, H^+ + Y \rightleftharpoons HY, MY + H^+ \rightleftharpoons MHY^+$

Notation. 条件稳定常数:

$$K'_{MY} = \frac{[MY']}{[M'][Y']}. \quad \text{对比: 稳定常数:}$$

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}.$$

由 $[M] = \alpha_M \cdot [M']$ 等: 可得条件稳定常数和稳定常数的关系: $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{MY}$; 条件稳定常数在所有条件确定后是一个常数

在没有副反应时稳定常数为 1: $\frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} = 1, K'_{MY} = K_{MY}$, 但只要有副反应条件稳定常数就小于 1:

$$K'_{MY} = K_{MY} \cdot \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y}.$$

Notation. 条件稳定常数 K'_{MY} 越大, 所形成的配合物越稳定

Example. 求 $\text{pH} = 2, \text{pH} = 5$ 时 ZnY 的条件稳定常数

解: 对比公式 $\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_{Zn} - \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{ZnY}$ 可得: 不同 pH 下的 $\alpha_{Y(H)}, \alpha_{Zn(OH)}$ 和 K_{ZnY} 可查表, 即原式变为 $\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_{Y(H)}$, 即可以计算出 K'_{ZnY}

4.3 配位滴定曲线

Notation. 滴定曲线的横坐标恒为滴定剂的体积 V_Y

建立对于 M 和 Y 的物料平衡:

$$\begin{cases} [M'] + [MY'] = \frac{V_M}{V_M + V_Y} \cdot c_M \\ [Y'] + [MY'] = \frac{V_Y}{V_M + V_Y} \cdot c_Y \end{cases}.$$

结合条件稳定常数 $K'_{MY} = \frac{[MY']}{[M'][Y']}$, 解该三元一次方程组即可算出不同滴定剂下的结合情况:

$$K'_{MY}[M']^2 + \left(\frac{V_Y c_Y - V_M c_M}{V_M + V_Y} \cdot K_{MY} + 1 \right) \cdot [M'] - \frac{V_M}{V_M + V_Y} \cdot c_M = 0.$$

- 影响滴定突越上限: $\text{pM}' = \lg K'_{MY} - 3$
- 影响滴定突越下限: $\text{pM}' = \text{p}C_M^{\text{sp}} + 3$

即:

- 金属离子浓度越大, 滴定突越前侧的滴定突越范围越大
- K'_{MY} 越大, 滴定突越后侧的突越范围越大

能影响 K'_{MY} 的因素: **酸效应、配位效应**等

近似计量点时的情况: $\text{pM}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + \text{p}C_M^{\text{sp}})$, 即两个影响因素的平均值

Example. $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液 $[\text{NH}_3] = 0.2$ 中用 0.02mol/L 的 EDTA 滴定 0.02mol/L 的 Cu_2^+ , 计算 pCu'_{sp}

4.4 金属指示剂

Notation. 通过指示金属离子的含量确定终点

- 铬黑 T (EBT): 本身为蓝色, Mg 和 EBT 可以配对而变为红色

Notation. 指示原理:

加入滴定剂前: 金属离子和指示剂结合: $M + In \rightleftharpoons MIn$

滴定开始时: 金属离子和滴定剂反应: $M + Y \rightleftharpoons MY$

滴定结束时: 指示剂配合物消耗完后显示指示剂本身的颜色: $MIn + Y \rightleftharpoons MY + In$

Notation. 指示剂本身为弱酸, 因此需要控制溶液 pH; EDTA 与有色金属离子结合生成颜色更深的配合物

指示剂应具备的条件

Example. 以 EBT 为例:



- 显色反应灵敏、快速、具有良好的变色可逆性
- MIn 稳定性要适当:
比滴定生成的配合物更不稳定, 但需要在溶液中稳定存在: $K'_{MIn} > 10^{-4}$
在滴定未到达终点时不被滴定剂置换, 但到达终点时可以被置换: $\frac{K'_{MY}}{K'_{MIn}} > 10^2$

Notation. 指示剂的封闭现象: 指示剂和金属离子结合太稳定, 滴定剂无法将金属离子置换出来, 无法观察到颜色的变化; 在不更换指示剂的前提下, 首先确定是由待测离子还是干扰离子引起的封闭

Example. 干扰离子 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 可以封闭 EBT, 解决方法是: 加入三乙醇胺 (掩蔽剂) 结合这两个离子 (更稳定的配合物), 使这两个离子无法与 EBT 结合

Example. 如果要测 Al^{3+} : 使用返滴定

先加入定量过量的 EDTA 与 Al 离子反应, 反应完全后加 EBT: 此时 EBT 不会和 Al 反应*, 此时再用 Zn 离子滴定 EBT

常用掩蔽剂表格: P82

Notation. 指示剂的僵化现象: 有些指示剂和金属离子结合后的配合物不溶于水, 此时 EDTA 和该配合物反应速率非常慢, 使终点延长; 可以通过加热或加入其他溶剂提高溶解度解决

Example. PAN (1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚) 与金属离子形成的配合物难溶, 通过加热或加入 EtOH 将其溶解

常用金属指示剂: EBT、二甲酚橙 (XO), 酸性铬蓝 K, 磺基水杨酸 (Ssal)、PAN 等

4.5 配位滴定误差

$$TE\% = \frac{[Y']_{sp} - [M']_{sp}}{C_M^{sp}} \times 100\% = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}}.$$

4.6 配位滴定条件选择

◦ 酸度 (单一离子测定的最高酸度和最低酸度): 使 $\lg K'_{MY} \geq 8$

当 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} = 8$ 时的 pH 为单一金属滴定的最高酸度

通过金属离子和氢氧根形成的沉淀的 K_{sp} 可以求得氢氧根浓度, 为防止形成沉淀: $[OH^-] \leq \sqrt[3]{K_{sp}/c_M}$

◦ 最佳酸度: $pM'_{指示剂变色} = pM'_{sp}$

Notation. 可以通过缓冲溶液来保持滴定过程中的酸度基本不变

Lecture 10

11.19

Review: ◦ 准确测定单一金属离子: 确定最高酸度等

多种金属离子共同滴定

共存离子 M,N: 能选择性滴定出 M 离子的条件: $\frac{c_M K_{MY}}{c_N K_{NY}} \geq 10^5$

当满足条件时可以使用控制酸度的方法分布滴定, 若不满足条件使用掩蔽法

Notation. 掩蔽法: 当 c_N 或 K_{NY} 较大: 用掩蔽剂降低 $\lg c_N K_{NY}$ (降低了 c_N)

1. 常见掩蔽剂: 三乙醇胺 (TEA): 可以与 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 形成更稳定的配合物, 而不影响 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}

2. 通过沉淀也可以掩蔽: 测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 中钙离子的浓度: 两种离子 $\lg K$ 相似, 无法通过 TEA 掩蔽, 但 K_{sp} 相差较大, 可以将镁离子沉淀后滴定钙离子

3. 通过氧化还原反应掩蔽: 使杂质离子转变价态

Example. 使用 EDTA 测定铋离子和铁 (II) 离子的浓度时, 加入还原剂使铁 (III) 离子转为铁 (II) 离子, 转换后 $\lg K$ 降低

4.7 配位滴定法的应用

常用标准溶液:

EDTA(0.05 mol/L) 使用间接法配置, 装在硬质玻璃瓶或塑料瓶中, 使用 ZnO 滴定, 使用 EBT/XO 指示

ZnSO₄ 仅了解

配位滴定法滴定方式

- 直接滴定
- 间接滴定
- 置换滴定
- 返滴定

Notation. 直接滴定：条件和酸碱滴定法相似

Notation. 返滴定：适用于金属离子和 EDTA 反应慢和指示剂的封闭现象

Notation. 间接滴定：不和 EDTA 反应的物质（磷酸根离子：生成磷酸铋沉淀后测定铋离子）

Notation. 置换滴定：形成的配合物不稳定，可以置换出金属离子和配体离子，使置换出的金属离子和 EDTA 稳定；也可以置换出 EDTA，再用更强的金属离子滴定 EDTA

Example. 设计方案滴定药用氢氧化铝中氢氧化铝含量

在药典中的记载：使用盐酸溶解，加入**氨水**中和至恰好析出沉淀，在滴加盐酸至刚好溶解；加入醋酸-醋酸铵缓冲溶液（ $\text{pH}=6$ ），使用乙二胺四醋酸二钠滴定，煮沸完全反应，最后使用锌离子标准溶液滴定

5 氧化还原滴定法

- 概述
- 氧化还原滴定法的基本原理
- 常用的氧化还原滴定法

重点内容：

- 条件电位
- 条件平衡常数
- 指示剂的选择
- 碘量法
- 高锰酸钾法
- ...

Notation. 氧化还原滴定法和配位滴定法是药学中应用最多的滴定方法

最常用的滴定方法：碘量法（使用硫代硫酸钠滴定）

目标滴定物质本身具有氧化还原性时可以使用氧化还原滴定法

Definition. 氧化还原滴定法：以氧化还原反应为基础的滴定分析方法

氧化还原滴定的本质为电子的转移: 还原剂 \rightarrow 氧化剂

特点:

- 机理复杂, 常常分布进行
- 反应慢
- 常伴有副反应 (无明确的计量关系)
- 可以滴定无机物和有机物

分类:

- 碘量法
- 高锰酸钾法
- 重铬酸钾法
- 亚硝酸钠法

5.1 配位滴定法基本原理

条件电位:

Definition. Ox/Red 称为氧化还原电对, 简称电对, 其中 Ox 为氧化态, Red 为还原态

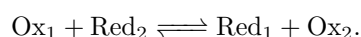
Notation. 电对可以分为可逆电对和不可逆电对:

- 可逆电对: 电势使用能斯特方程计算
- 不可逆: 无平衡, 不能使用能斯特方程计算

Example.



可以表示为:



电对的电极电位 (potential):

$$\begin{cases} \varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta} + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}} \\ \varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}} \end{cases}.$$

Notation. 高电位的氧化态和低电位的还原态反应, 电位差越大反应越完全

条件电位:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus'} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta} + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \alpha_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} \alpha_{\text{Ox}}}.$$

其中:

$$\alpha_{\text{Ox}} = \gamma_{\text{Ox}} [\text{Ox}] = \frac{\gamma_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Ox}}}.$$

α_{Red} 同理, 条件电位查表可得且条件电位不能通过计算获得

Notation. 条件电位的影响因素:

- a. 盐效应
- b. 生成沉淀
- c. 生成配合物
- d. 酸效应

当所有条件一定的时候, 条件电位是一个常数

○ 盐效应:

离子强度的改变会改变活度系数 γ , 由 $\varphi' = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}}$ 改变 φ'
盐效应可以忽略

○ 生成沉淀、配合物

Lecture 11

11.26

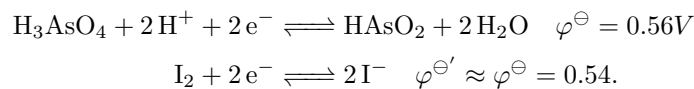
Notation. 氧化态发生副反应时条件电位降低

○ 酸效应: 分两种情况:

- a. H^+ 或 OH^- 参与反应, 直接影响
- b. 氧化态或还原态为多元酸碱, 酸度变化改变型体的浓度

Example. 25 度时, 酸性 ($c_{\text{H}^+} \approx 5 \text{ mol/L}$) 和碱性 ($\text{pH} \approx 8.0$) 下, $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ 的条件电位, 判断和 I_2/I^- 的反应方向

解: 半反应:



计算条件电位:

$$\varphi_{\text{As}} = \varphi_{\text{As}}^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{c_{\text{H}_3\text{AsO}_4} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{HAsO}_2}}.$$

...

Notation. 在酸性介质中铁的条件电位都会有所降低:

表 2: 不同介质中的条件电位

介质	高氯酸	稀盐酸	硫酸	稀磷酸	浓磷酸
条件电位	0.767	0.7	0.68	0.44	0.32

5.2 氧化反应进行的程度和速度

使用平衡常数的大小衡量:

- 绝对平衡常数
- 相对平衡常数

Example. 写出两个半反应:

$$\begin{aligned}\text{Ox}_1 + n_1\text{e}^- &= \text{Red}_1 & \varphi_1 &= \varphi_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ox}_1}}{c_{\text{Red}_1}} \\ \text{Ox}_2 + n_2\text{e}^- &= \text{Red}_2 & \varphi_2 &= \varphi_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}}.\end{aligned}$$

当平衡时: $\varphi_1 = \varphi_2$ 即:

$$\varphi_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ox}_1}}{c_{\text{Red}_1}} = \varphi_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}}.$$

两边同乘 $n = n_1 \cdot n_2$ 整理后得:

$$\lg K' = \lg \frac{c_{\text{Ox}_2}^b \cdot c_{\text{Red}_1}^a}{c_{\text{Ox}_1}^a \cdot c_{\text{Red}_2}^b} = \frac{n(\varphi_1^{\ominus'} - \varphi_2^{\ominus'})}{0.059} = \frac{n\Delta\varphi^{\ominus'}}{0.059}.$$

即电位差越大, 反应越完全

Notation. 一般根据滴定要求, 反应的完全程度需要在 99.9% 以上, 即: $\frac{c_{\text{Red}_1}}{c_{\text{Ox}_1}} \geq 10^3$, 计算发现条件与电子转移数有关:

- $n = 1$ 时, $\Delta\varphi' = 0.35V$
- $n = 2$ 时, $\Delta\varphi' = 0.18V$
- $n_1 : n_2 = 2$ 时, $\Delta\varphi^{\ominus'} \geq 0.27V$

即只要满足 $\Delta\varphi^{\ominus'} \geq 0.4V$ 即可完全反应

氧化还原反应的速度

Notation. 部分反应理论上可行, 但反应速度极慢

Example. 水溶液中的溶解氧相较于 Sn: $\Delta\varphi^{\ominus'} \approx 1.08 \gg 0.4$, 理论上可以完全反应, 但该反应太慢了, 因此锡制品可以用于锅碗瓢盆等

Notation. 热力学只考虑反应程度, 反映了反应的可能性; 动力学考虑反应速度, 反映了反应的现实性

一般来说, 反应物浓度越大, 反应速度越快

Example. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 加入过量 KI, 置于暗处 10min 即可反应完全

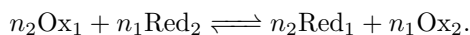
Notation. 一般情况下: 温度每升高 10°C , 反应速度加快 2 到 3 倍

催化剂: 分为正催化和负催化

Notation. 自动催化反应: 反应中产生了能催化反应的物质

5.3 氧化还原滴定曲线

滴定反应:



Notation. 滴定曲线的横坐标: 滴定剂的体积或滴定百分数

酸碱滴定的纵坐标: pH; 络合滴定的纵坐标: $\text{p}C_x$

氧化还原滴定的纵坐标: 任意一个电对的电极电位 (常用量大的/被滴定物质进行计算; 随着滴定规律变化, 动态平衡)

滴定时计算电极电势:

滴定前: 溶液中只有被滴定物质, 且不知道已经发生了什么副反应, 因此**氧化还原滴定图像没有起点**

滴定中: 使用大量物质 (被滴定物质) 计算:

计量点处: 完全反应, 但仍有残留, 把两个电对的电势相加: $2\varphi_{\text{sp}} = \varphi_{\text{A}}^{\ominus'} + \varphi_{\text{B}}^{\ominus'}$

过量时使用滴定物质计算

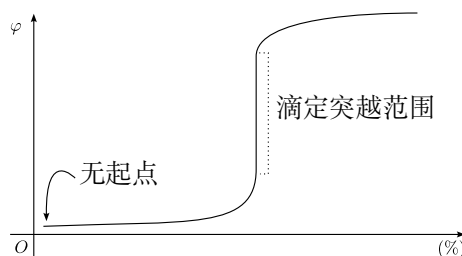


图 2: 氧化还原反应滴定曲线

- 对称电对: 氧化态和还原态的系数相同
- 不对称电对: 系数不相同

对称电对的电位值计算:

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1\varphi_1^{\ominus'} + n_2\varphi_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2}.$$

5.4 滴定突越范围的影响

$\Delta\varphi^{\ominus'}$ 越大，滴定突越范围越大

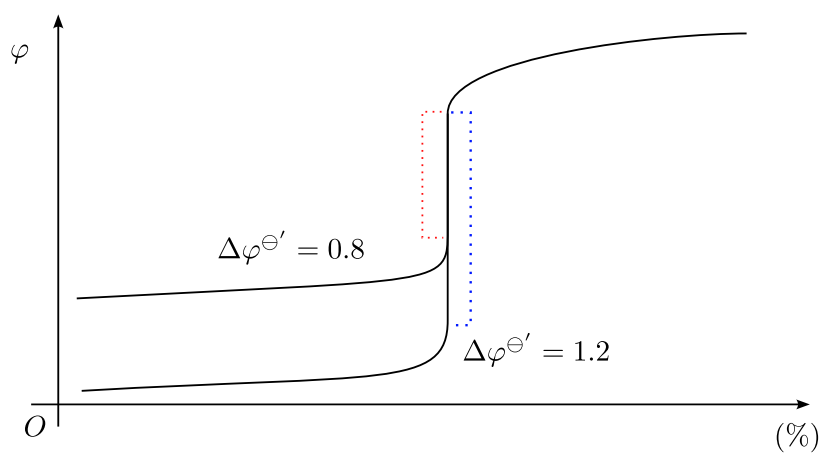


图 3: 突越范围与电位差