

# Part III-B: Analysis Chemistry

Lecture by 王敏

Note by THF

2024 年 11 月 22 日

## 目录

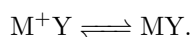
0.1	配位滴定曲线 . . . . .	2
0.2	金属指示剂 . . . . .	2
0.3	配位滴定误差 . . . . .	3
0.4	配位滴定条件选择 . . . . .	3
0.5	配位滴定法的应用 . . . . .	4
1	氧化还原滴定法 . . . . .	5
1.1	基本原理 . . . . .	6

## 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:

$$K'_{MY} = \frac{[MY']}{[M'][Y']}.$$

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  $\text{ZnY}$  的条件稳定常数

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

## 0.1 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  $0.02\text{mol/L}$  的 EDTA 滴定  $0.02\text{mol/L}$  的  $\text{Cu}_2^+$ , 计算  $\text{pCu}'_{\text{sp}}$

## 0.2 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,  $\text{Mg}$  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:  $M + \text{In} \rightleftharpoons \text{MIn}$

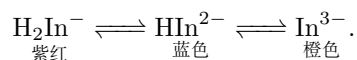
滴定开始时: 金属离子和滴定剂反应:  $M + Y \rightleftharpoons MY$

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:  $\text{MIn} + Y \rightleftharpoons MY + \text{In}$

**Notation.** 指示剂本身为弱酸, 因此需要控制溶液  $\text{pH}$ ; 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:  $K'_{\text{MIn}} > 10^{-4}$

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:  $\frac{K'_{\text{MY}}}{K'_{\text{MIn}}} > 10^2$

**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  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{Al}^{3+}$ : 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

### 0.3 配位滴定误差

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

### 0.4 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  $\lg K'_{\text{MY}} \geq 8$

当  $\lg K'_{\text{MY}} = \lg K_{\text{MY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 8$  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  $K_{\text{sp}}$  可以求得氢氧根浓度, 为防止形成沉淀:  $[\text{OH}^-] \leq \sqrt[3]{K_{\text{sp}}/c_{\text{M}}}$

◦ 最佳酸度:  $\text{pM}'_{\text{指示剂变色}} = \text{pM}'_{\text{sp}}$

**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  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  形成更稳定的配合物, 而不影响  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$

2. 通过沉淀也可以掩蔽: 测定  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  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

### 0.5 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  
 $\text{ZnSO}_4$  仅了解

#### 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中含量

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（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

## 1 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：

- a. 碘量法
- b. 高锰酸钾法
- c. 重铬酸钾法
- d. 亚硝酸钠法

## 1.1 基本原理

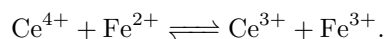
条件电位:

**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

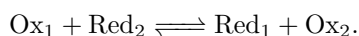
**Notation.** 电对可以分为可逆电对和不可逆电对:

- 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:

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

其中:

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

$\alpha_{\text{Red}}$  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:

- 盐效应
- 生成沉淀
- 生成配合物
- 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  $\gamma$ , 由  $\phi' = \phi^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}}$  改变  $\phi'$   
盐效应可以忽略

○ 生成沉淀、配合物