

# Part III-B: Analysis Chemistry

Lecture by 王敏

Note by THF

2024 年 11 月 30 日

## 目录

<b>1 概论</b>	<b>2</b>
<b>2 误差和分析数据处理</b>	<b>3</b>
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
<b>3 酸碱滴定法</b>	<b>12</b>
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
<b>4</b>	<b>配位滴定法</b>	<b>22</b>
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
<b>5</b>	<b>氧化还原滴定法</b>	<b>29</b>
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： $\delta$

测量值： $x$

真值： $\mu$

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（ $\geq 3$ ，活体测试  $\geq 6$ ）
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  $\pm 1$  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 ( $\pi, e$  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  $\text{pK}_a$  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

$\mu$ : 无限次测量的总体平均值

$\sigma$ : 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.  $\mu$  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.**  $3\sigma$  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  $\sigma$

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

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.  $\mu$  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  $\alpha$ , 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  $F_{\alpha, f_1, f_2}$ , 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  $\mu$  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  $\text{sp}$  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  $\text{ep}$  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:  $\delta$

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  $\delta$  和平衡浓度  $c$

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

计算  $\delta$ :

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

...

**Notation.** 一元强酸  $\text{H}^+$  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:

$$[\text{H}^+]^2 = K_a (c_a - [\text{H}^+]).$$

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

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:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}.$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}).$$

### 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  $\beta$ , 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 ( $18^\circ\text{C}$ ):  $3.1 \sim 4.4$

甲基橙 ( $100^\circ\text{C}$ ):  $2.5 \sim 3.7$

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  $C_{\text{HIn}}$ , 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  $C_{\text{HIn}}$  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  $C_{\text{HIn}}$  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:

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



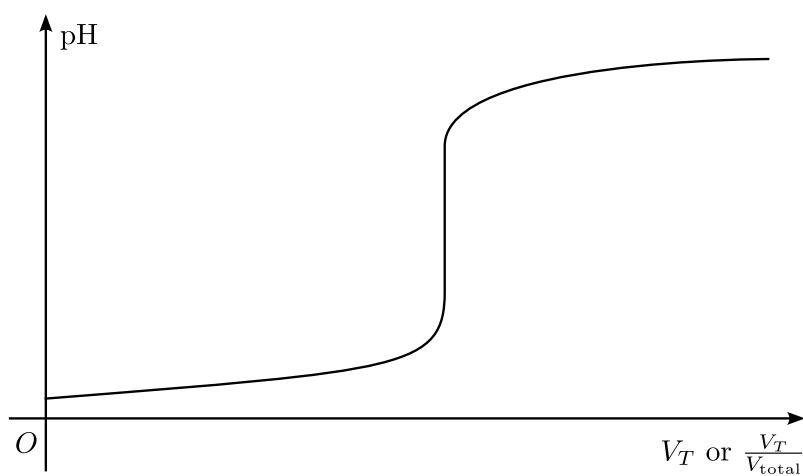


图 1: 酸碱滴定曲线

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:  $\text{HCl}$
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:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{pH}=7$
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  $0.2\text{mL}$

**Notation.** 化学计量点前后滴定分数 0.1 % 为滴定突越范围 ( $\Delta\text{pH}$ )

**Notation.** 被滴定试剂  $\text{H}^+ / \text{OH}^-$  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 ( $\Delta\text{pH}$ ) 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  $\Delta\text{pH}$  内

### 3.4.2 弱酸碱 (一元) 的滴定

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

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,  $\text{pH}$  增加速率减缓):

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

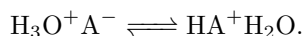
3. 化学计量点 (滴定突越范围减小)

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

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  $0.1000\text{mol/L}$ , 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  $\text{CO}_2$ , 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<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, 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:

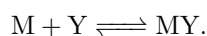
- EGTA
- NTA (氨三乙酸)
- EDTMP (乙二胺四甲叉磷酸)
- EDTP (乙二胺四丙酸)

## 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:

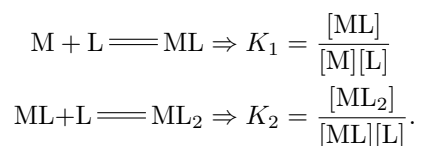
反应



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  $\alpha$  :

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

$[\text{X}]$  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.**  $\alpha_M$  : 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:

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

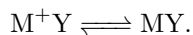
重点题目: 例 5-3

## 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:

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

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  $\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_{Zn} - \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{ZnY}$  可得: 不同  $\text{pH}$  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  $0.02\text{mol/L}$  的 EDTA 滴定  $0.02\text{mol/L}$  的  $\text{Cu}_2^+$ , 计算  $\text{pCu}'_{\text{sp}}$

#### 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

ZnSO<sub>4</sub> 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

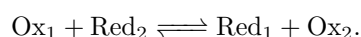
**Notation.** 电对可以分为可逆电对和不可逆电对:

- 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:

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

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

- 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  $\gamma$ , 由  $\varphi' = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}}$  改变  $\varphi'$   
盐效应可以忽略

○ 生成沉淀、配合物

## Lecture 11

11.26

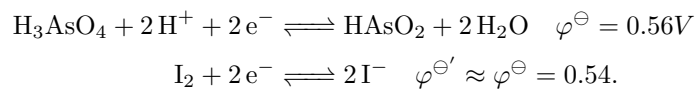
**Notation.** 氧化态发生副反应时条件电位降低

○ 酸效应: 分两种情况:

- a.  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  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  $\text{I}_2/\text{I}^-$  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



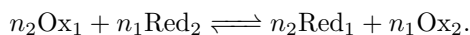
**Notation.** 一般情况下: 温度每升高  $10^{\circ}\text{C}$ , 反应速度加快 2 到 3 倍

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

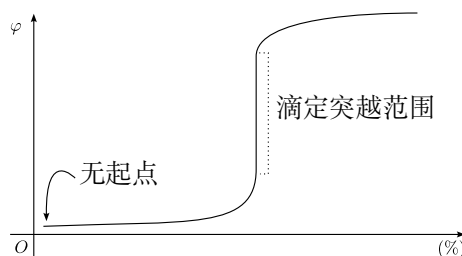


图 2: 氧化还原反应滴定曲线

- 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

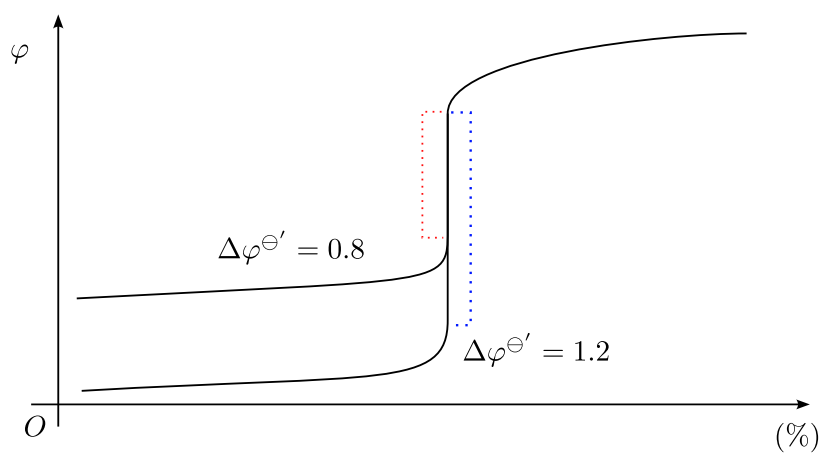


图 3: 突越范围与电位差