

# Part III-B: Analysis Chemistry

Lecture by 王敏

Note by THF

2024 年 12 月 28 日

## 目录

0.1 银量法指示终点的方法 . . . . .	1
0.2 重量分析法 . . . . .	3

## Lecture 15

12.24

*Review:*

**沉淀反应:** 定量分析

**溶解平衡:** 与溶解度  $S$ , 活度积  $K_{ap}$ , 溶度积  $K_{sp}$ , 条件溶度积  $K'_{sp}$  有关; 影响因素有同离子效应、酸效应、配位效应、盐效应, 其中只有同离子效应降低溶解度

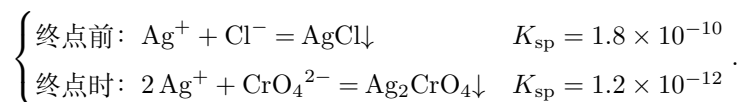
**银量法:** 滴定曲线相交并对称,  $c_x$  和  $K_{sp}$  越大, 滴定突越范围  $\Delta pX$  越大

### 0.1 银量法指示终点的方法

- 铬酸钾指示剂法 (莫尔法)
- 铁铵钒指示剂法
- 吸附指示剂法

#### 铬酸钾指示剂法

**Notation.** 铬酸钾指示剂法: 铬酸钾为黄色, 使用时只能用银离子做滴定剂滴定  $Cl^-$  和  $Br^-$ , 主反应:



易得氯离子浓度与铬酸根浓度相等时, 通过

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m \cdot n^n}}.$$

计算可得氯化银先沉淀

**Notation.** 铬酸钾指示剂需要适量：过量时终点提前 ( $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$  所需的银离子减少)，同时铬酸根本身的黄色也会影响；计算得 100 mL 被滴定液一般使用 1-2 mL 指示剂，必要时做空白校正  
酸度规定：中性或弱碱性 ( $\text{pH}=6.5-10.5$ )，酸性条件下形成铬酸，碱性条件下形成氧化银沉淀

不能加入如铵盐等可以与阴离子形成配合物的离子

滴定时需剧烈震荡

干扰离子有：

- 沉淀离子： $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , ...
- 有色离子： $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , ...
- 易水解的离子： $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , ...

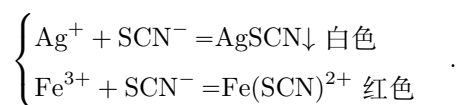
应用范围：

- 滴定  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$
- 不能滴定  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  ( $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$  对  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  有强吸附性)
- 用  $\text{Cl}^-$  滴定  $\text{Ag}^+$ ：返滴定（用于  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  等的滴定）

**Example.** 铬酸钾指示剂的应用：复方氯化钠滴眼液中氯化钠的滴定

### 铁铵钒指示剂法

**Notation.** 使用  $\text{SCN}^-$  直接滴定  $\text{Ag}^+$



使用  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  指示

滴定条件：

- 在  $0.1 \sim 1\text{mol/L}$   $\text{HNO}_3$  介质中进行
- 终点时  $c_{\text{Fe}^{3+}} \leq 0.015\text{mol/L}$
- 充分震荡，降低沉淀附着银离子
- 预先去除干扰物质：强氧化剂、N 的氧化物、铜盐、汞盐等
- 滴定  $\text{I}^-$  时，加入过量  $\text{AgNO}_3$  再加入指示剂
- 滴定  $\text{Cl}^-$  时，注意沉淀转化

**Notation.**  $\text{Cl}^-$  的沉淀转化：到终点时用力震荡，会发现红色消失，发生了沉淀转化；解决方法：

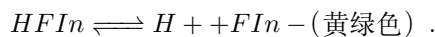
- 过滤
- 加入硝基苯
- 加入过量  $\text{Fe}^{3+}$

**Example.** 林旦的测定：有机氯

### 吸附指示剂法

指示剂被吸附前后的颜色不一样

**Notation.** 指示剂: 荧光黄



**Example.**  $Ag^+$  滴定  $Cl^-$  时, 不过量时溶液中含  $Cl^-$ , 与荧光黄离子产生静电排斥, 不吸附, 呈黄绿色; 过量时  $Ag^+$  与荧光黄离子可以吸附, 呈粉红色

滴定条件:

- 加入糊精保护胶体
- 溶液 pH 有利于吸附
- $AgX$  吸附能力要略大于对指示剂的吸附能力
- 避光

应用范围: 卤素离子, 硫氰根离子, 硫酸根离子, 银离子, **不包含氰根离子**

**Notation.** 一般指示剂离子和滴定剂的电荷相反, 与被测离子相同

**Example.** 单硝酸异山梨酯氯化钠注射液的含量测定, 氯化琥珀胆碱注射液的含量测定

## 0.2 重量分析法

**Definition.** 用适当方法将试样中的待测组分与其他组分分离, 然后称重测定组分含量

按分离方法分类:

- 沉淀重量法
- 挥发重量法
- 萃取法

**Notation.** 沉淀重量法的特点: 准确度高, 不需要特殊仪器和设备; 繁琐费时

操作过程: 试样  $\rightarrow$  溶解  $\rightarrow$  沉淀  $\rightarrow$  过滤洗涤  $\rightarrow$  烘干灼烧  $\rightarrow$  称重

### 沉淀重量法

**Example.** 测定  $SO_4^{2-}$  的含量: 使用  $BaCl_2$  沉淀得到沉淀形式的  $BaSO_4$ , 过滤时使用定量滤纸 (无灰滤纸: 灼烧后产生的灰量  $< 0.2\text{mg}$  灰分/张), 得到纯净沉淀, 灼烧后得到称量形式的  $BaSO_4$  后称量

**Notation.** 沉淀形式和称量形式可以不一样

**Example.** 沉淀形式:  $Al(OH)_3$ ; 称量形式:  $Al_2O_3$

对沉淀形式的要求：沉淀要完全且溶解度必须要小，沉淀需要纯净，容易过滤和洗涤，易于转化为称量形式

对称量形式的要求：组成固定，称重形式稳定（不吸收水、 $CO_2$  等），摩尔质量尽可能大

对沉淀剂的要求：选择性好，易挥发、易灼烧除去

**Notation.** 沉淀形态：

表 1: 沉淀形态

类别	颗粒直径	特性	示例
晶型沉淀	0.1-1 $\mu\text{m}$	颗粒大、排列规则、紧密，易于过滤	
无定形沉淀			
凝乳状沉淀			

## Lecture 16

12.28

假设南瓜炮概率为 0.05，以视频 2:10 至 2:45 秒为条件，即假设 9 个南瓜炮在 5 秒内打出的南瓜炮个数的期望  $\mu = 2.25$ ，确定假设  $H_0 : \mu = 2.25, H_1 : \mu \neq 2.25$

从视频中采样，得到 7 个样本观测值 (3,1,0,1,2,3,1)，样本均值  $\bar{x} \approx 1.571$ ，样本方差  $s^2 \approx 1.286$ ，标准差  $s \approx 1.134$ ，这里选择  $\frac{\bar{X}-\mu}{S/\sqrt{n}} = t \sim t(6)$  作为检验统计量，在显著性水平  $\alpha = 0.05$  下进行双侧检验，查表得  $t_{0.975}(6) = 2.447$ ，即拒绝域  $\mathcal{R} = \{\mu \mid |t| > 2.447\}$ ，即  $\mathcal{R} = \{\mu \mid \mu > 2.620 \text{ or } 0 \leq \mu < 0.523\}$ ，原假设没有落入拒绝域

此可以认为在显著性水平  $\alpha = 0.05$  下，南瓜投手投出南瓜炮的概率为 0.05