

第一章 绪论

第一节 分析化学及其任务和作用

定义：研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的科学，是化学学科的一个重要分支，是一门实验性、应用性很强的学科

第二节 分析方法的分类

一、按任务分类

定性分析：鉴定物质化学组成（化合物、元素、离子、基团）

定量分析：测定各组分相对含量或纯度

结构分析：确定物质化学结构（价态、晶态、平面与立体结构）

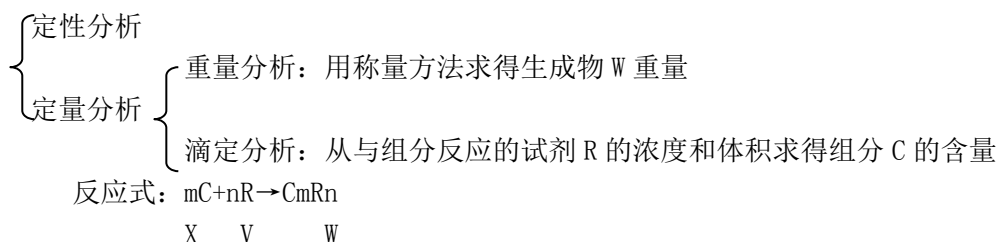
二、按对象分类：无机分析，有机分析

三、按测定原理分类

（一）化学分析

定义：以化学反应为基础的分析方法，称为化学分析法。

分类：



特点：仪器简单，结果准确，灵敏度较低，分析速度较慢，适于常量组分分析

（二）仪器分析：以物质的物理或物理化学性质为基础建立起来的分析方法。

仪器分析分类：电化学分析（电导分析、电位分析、库伦分析等）、光学分析（紫外分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度核磁共振波谱分析等）、色谱分析（液相色谱、气相色谱等）、质谱分析、放射化学分析、流动注射分析、热分析

特点：灵敏，快速，准确，易于自动化，仪器复杂昂贵，适于微量、痕量组分分析

四、按被测组分含量分类

—常量组分分析：>1%；微量组分分析：0.01%~1%；痕量组分分析：< 0.01%

五、按分析的取样量分类

	试样重	试液体积
常量分析	>0.1g	>10ml
半微量	0.1~0.01g	10~1ml
微量	10~0.1mg	1~0.01ml
超微量分析	<0.1mg	< 0.01ml

六、按分析的性质分类：例行分析（常规分析）、仲裁分析

第三节 试样分析的基本程序

- 1、取样（采样）：要使样品具有代表性，足够的量以保证分析的进行
- 2、试样的制备：用有效的手段将样品处理成便于分析的待测样品，必要时要进行样品的分离与富集。
- 3、分析测定：要根据被测组分的性质、含量、结果的准确度的要求以及现有条件选择合适的测定方法。
- 4、结果的计算和表达：根据选定的方法和使用的仪器，对数据进行正确取舍和处理，合理表达结果。

第二章 误差和分析数据处理 - 章节小结

1. 基本概念及术语

准确度：分析结果与真实值接近的程度，其大小可用误差表示。

精密度：平行测量的各测量值之间互相接近的程度，其大小可用偏差表示。

系统误差：是由某种确定的原因所引起的误差，一般有固定的方向（正负）和大小，重复测定时重复出现。

包括方法误差、仪器或试剂误差及操作误差三种。

特点：〔单向性，重复性〕

随机误差：是由某些偶然因素所引起的误差，其大小和正负均不固定。

特点：小误差出现的多，大误差出现的少

有效数字：是指在分析工作中实际上能测量到的数字。通常包括全部准确值和最末一位欠准值（有 ± 1 个单位的误差）。

2. 重点和难点

（1）**准确度与精密度的概念及相互关系** 准确度与精密度具有不同的概念，当有真值（或标准值）作比较时，它们从不同侧面反映了分析结果的可靠性。准确度表示测量结果的正确性，精密度表示测量结果的重复性或重现性。虽然精密度是保证准确度的先决条件，但高的精密度不一定能保证高的准确度，因为可能存在系统误差。只有在消除或校正了系统误差的前提下，精密度高的分析结果才是可取的，因为它最接近于真值（或标准值），在这种情况下，用于衡量精密度的偏差也反映了测量结果的准确程度。

（2）**系统误差与偶然误差的性质、来源、减免方法及相互关系** 系统误差分为方法误差、仪器或试剂误差及操作误差。系统误差是由某些确定原因造成的，有固定的方向和大小，重复测定时重复出现，可通过与经典方法进行比较、校准仪器、作对照试验、空白试验及回收试验等方法，检查及减免系统误差。偶然误差是由某些偶然因素引起的，其方向和大小都不固定，因此，不能用加校正值的方法减免。但偶然误差的出现服从统计规律，因此，适当地增加平行测定次数，取平均值表示测定结果，可以减小偶然误差。二者的关系是，在消除系统误差的前提下，平行测定次数越多，偶然误差就越小，其平均值越接近于真值（或标准值）。

（3）**有效数字保留、修约及运算规则** 保留有效数字位数的原则是，只允许在末位保留一位可疑数。有效数字位数反映了测量的准确程度，绝不能随意增加或减少。在计算一组准确度不等（有效数字位数不等）的数据前，应采用“四舍六入五进位恰五留双”的规则将多余数字进行修约，再根据误差传递规律进行有效数字的运算。几个数据相加减时，和或差有效数字保留的位数，应以小数点后位数最少（绝对误差最大）的数据为依据；几个数据相乘除时，积或商有效数字保留的位数，应以相对误差最大（有效数字位数最少）的数据为准，即在运算过程中不应改变测量的准确度。

有效数字

1. 定义：为实际能测到的数字。有效数字的位数和分析过程所用的测量仪器的准确度有关。

有效数字=准确数字+ 最后一位欠准的数（ ± 1 ）

如滴定管读数 23.57ml，4 位有效数字。称量质量为 6.1498g，5 位有效数字

2. “0”的作用：作为有效数字使用或作为定位的标志。

例：滴定管读数为 20.30 毫升，有效数字位数是四位。表示为 0.02030 升，前两个 0 是起定位作用的，不是有效数字，此数据仍是四位有效数字。

3. 规定

（1）改变单位并不改变有效数字的位数。20.30ml 0.02030L

（2）在整数末尾加 0 作定位时，要用科学计数法表示。

例：3600 $\rightarrow 3.6 \times 10^3$ 两位 $\rightarrow 3.60 \times 10^3$ 三位

（3）在分析化学计算中遇到倍数、分数关系时，视为无限多位有效数字。

（4）pH、pC、logK 等对数值的有效数字位数由小数部分数字的位数决定。

$[H^+] = 6.3 \times 10^{-12} [mol/L] \rightarrow pH = 11.20$ 两位

（5）首位为 8 或 9 的数字，有效数字可多计一位。例 92.5 可以认为是 4 位有效数；

有效数字的运算法则

（一）加减法：以小数点后位数最少的数为准（即以绝对误差最大的数为准）

例：50.1 + 1.45 + 0.5812 = 52.1

$\delta \pm 0.1 \quad \pm 0.01 \quad \pm 0.0001$

（二）乘除法：以有效数字位数最少的数为准（即以相对误差最大的数为准）

$\delta \pm 0.0001 \quad \pm 0.01 \quad \pm 0.00001$

例：0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = 0.328

RE $\pm 0.8\%$ $\pm 0.4\%$ $\pm 0.009\%$

(三) 乘方、开方：结果的有效数字位数不变 $6.54^2 = 42.8$ $\sqrt{7.56} = 2.75$

(四) 对数换算：结果的有效数字位数不变

$[H^+] = 6.3 \times 10^{-12} \text{ [mol/L]} \rightarrow \text{pH} = 11.20$ 两位

(4) **置信水平与置信区间的关系** 置信水平越低，置信区间就越窄，置信水平越高，置信区间就越宽，即提高置信水平需要扩大置信区间。置信水平定得过高，判断失误的可能性虽然很小，却往往因置信区间过宽而降低了估计精度，实用价值不大。在相同的置信水平下，适当增加测定次数 n ，可使置信区间显著缩小，从而提高分析测定的准确度。

(5) **可疑数据取舍** 在一组平行测量值中常常出现某一、两个测量值比其余值明显地偏高或偏低，即为可疑数据。首先应判断此可疑数据是由过失误差引起的，还是偶然误差波动性的极度表现？若为前者则应当舍弃，而后者需用 Q 检验或 G 检验等统计检验方法，确定该可疑值与其它数据是否来源于同一总体，以决定取舍。

(7) **数据统计处理的基本步骤** 进行数据统计处理的基本步骤是，首先进行可疑数据的取舍（ Q 检验或 G 检验），而后进行精密度检验（ F 检验），最后进行准确度检验（ t 检验）。

(8) 提高分析结果准确度的方法

1、系统误差的判断与评估

(1) 对照试验：选用组成与试样相近的标准试样，在相同条件下进行测定，测定结果与标准值对照，判断有无系统误差，又可用此差值对测定结果进行校正。

(2) 回收试验：其结果用于系统误差的评估，不能用于结果的校正。

2、消除系统误差的方法

(一) 选择恰当的分析方法，消除方法误差：不同方法，其灵敏度、准确度、精密度和选择性是不相同的，应根据待测组分的含量、性质、试样的组成及对准确度的要求来选择，还要考虑现有条件和分析成本。

(二) 校准仪器，消除仪器误差：对砝码、移液管、酸度计等进行校准，消除仪器引起的系统误差

(三) 采用不同方法，减小测量的相对误差

(四) 空白实验，消除试剂误差：在不加试样的情况下，按试样分析步骤和条件进行分析实验，所得结果为空白值，从试样测定结果中扣除即可以消除试剂、蒸馏水和容器引入的杂质。

(五) 遵守操作规程，消除操作误差

3、减小偶然误差的方法：增加平行测定次数，用平均值报告结果，一般测 3~5 次。

3. 基本计算

(1) 绝对误差： $\delta = x - T$

(2) 相对误差：相对误差 $= (\delta / T) \times 100\%$

(3) 绝对偏差： $d = x_i - \bar{x}$

(4) 相对偏差：

(4) 平均偏差：
$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

(5) 相对平均偏差：
$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n (|x_i - \bar{x}|) / n}{\bar{x}} \times 100\%$$

(6) 标准偏差：
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{或} \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n-1}}$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \times 100\%$$

(7) 相对标准偏差:

(8) 极差:

(9) 相对相差:

(10) 置信区间:

$$Q = \frac{|x_{可疑} - x_{邻近}|}{x_{最大} - x_{最小}}$$

(11) 可疑数据取舍的 Q 检验:

离群值的检验方法:

(1) Q 检验法: 该方法计算简单, 但有时欠准确。

设有 n 个数据, 其递增的顺序为 $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$, 其中 x_1 或 x_n 可能为离群值。

当测量数据不多 ($n=3 \sim 10$) 时, 其 Q 的定义为

$$Q = \frac{X_{离群} - X_{相邻}}{X_{max} - X_{min}}$$

具体检验步骤是: 1) 将各数据按递增顺序排列; 2) 计算最大值与最小值之差; 3) 计算离群值与相邻值之差;

4) 计算 Q 值; 5) 根据测定次数和要求的置信度, 查表得到 Q 表值; 6) 若 $Q > Q_{表}$, 则舍去可疑值, 否则应保留。

该方法计算简单, 但有时欠准确。

第三章 滴定分析法概论 - 章节小结

一、主要内容

1. 基本概念

化学计量点: 滴定剂的量与被测物质的量正好符合化学反应式所表示的计量关系的一点。

滴定终点: 滴定终止 (指示剂改变颜色) 的一点。

滴定误差: 滴定终点与化学计量点不完全一致所造成的相对误差。**主要误差**, 减小滴定误差: 选择合适的指示剂

标准溶液: 浓度准确已知的试剂溶液。常用作滴定剂。**基准物质:** 可用于直接配制或标定标准溶液的物质。

基准物质具备的条件: 1. 组成与化学式相符; 2. 具有较大的摩尔质量; 3. 纯度高; 4. 性质稳定

常用的基准物质有: $KHC_8H_4O_4$ (碱)、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (硼砂 酸), $CaCO_3$ (EDTA) $K_2Cr_2O_7$ (还原剂) $H_2C_2O_4$

$\bullet 2H_2O$ (碱和高锰酸钾) O 、 Zn (EDTA) 等

标定: 用基准物或另一种已知浓度的标准溶液来滴定;

标准溶液的配制: 直接法 (准确称取基准物, 溶解后准确稀释成一定的体积。) 和间接法 (1. 先配置近似浓度溶液 2. 用基准物或另一种已知浓度的标准溶液标定, 3. 计算),

滴定度: 有两种: (T_A : 以每毫升标准溶液中所含溶质的质量表示, 例如 $T_{HCL} = 0.003646g/ml$, 表示每毫升 HCL 溶液中含 HCL 的质量为 0.003646g。 $T_{A/B}$: 表示每毫升标准溶液 A 相当于被测物质 B 的质量, 例如: $T_{NaOH/HCL} = 0.003646g/ml$, 表示每毫升 NaOH 标准溶液恰好可以和 0.003646

g HCL 反应。

标准溶液的表示方法：1.物质的量浓度 ($C = n / V$)； 2. 质量浓度 ($w=m/V$)； 3.质量百分数和体积百分数)

滴定分析的特点和滴定分析对反应的要求

(**特点:** 1.准确度高； 2.仪器简单，操作简单，成本低； 3.速度慢； 4.灵敏度低； 5.只适用于常量组分分析； **要求:** 1.无副反应； 2.需定量完成 ($> 99.9\%$)； 3. 反应要迅速； 4. 有确定终点的方法)

常用的滴定方法

1.直接滴定法：用标准溶液直接滴定被测物质。

2.间接滴定法：当反应较慢或被测物是固体时，可先加入过量的标准溶液，待反应完成后，再用另一种标准溶液滴定剩余的另一种标准溶液。

3.置换滴定法：先用适当试剂与待测组分反应，使其定量地置换成另一种物质，再用标准溶液滴定这种物质

4.返滴定法：不能与滴定剂直接反应的物质，有时可以通过另外的化学反应，以滴定法间接进行测定

2. 基本理论

(1) 酸碱反应：实质是质子的转移，以酸给出 1 摩尔的质子和碱接受 1 摩尔的质子的粒子或粒子的特地的组合作为基本单元

(2) 氧化还原：以氧化剂得到 1 摩尔电子和还原剂失去 1 摩尔电子的粒子或粒子的特定组合作为基本单元

(3) 沉淀反应：带单位电荷的粒子和粒子的特定组合作为基本单元

(4) 配位反应：把一份子 EDTA 进行配位的粒子作为基本单元

3. 基本计算

(1) 滴定分析的化学计量关系： $tT + bB = cC + dD$, $nT/nB=t/b$

(2) 物质的量的浓度： $C_B=n_B/V$

(3) 标准溶液的标定：

$$C_B = \frac{b}{t} \cdot \frac{C_T V_T}{V_B} \quad (\text{两种溶液})$$

$$C_T = \frac{t}{b} \cdot \frac{m_B}{M_B V_T} \quad (B \text{ 为固体基准物质})$$

$$(4) \text{ 被测物质质量: } m_B = \frac{b}{t} \cdot C_T V_T \cdot M_B$$

(5) 有关滴定度计算 ($C_B=n_B/V$; $n_B=m_B/M_B$; $m_B= C_B \cdot M_B \cdot V_B$; $T_{A/B}=b/a(C_A \cdot M_B)$;
 $m_B= T_{A/B} \times V_A$; $T_T=m_T/V_T$; $T_{A/B}=m_B/V_T$)

二、重点和难点

(一) 滴定分析

本章介绍了各种滴定分析过程和概念、滴定曲线和指示剂的一般性质。在学习滴定分析各论之前，本章能

起到提纲挈领的作用；在学习各论之后，它又是各章的总结。有关问题有待在其后各章的学习中加深理解。

滴定曲线是以加入的滴定剂体积（或滴定百分数）为横坐标，溶液中组分的浓度或其有关某种参数（如 pH、电极电位等）为纵坐标绘制的曲线。滴定曲线一般可以分为三段，其中在化学计量点前后 $\pm 0.1\%$ （滴定分析允许误差）范围内，溶液浓度或性质参数（如酸碱滴定中的 pH）的突然改变称为滴定突跃，突跃所在的范围称为突跃范围。一般滴定反应的平衡常数越大，即反应越完全，滴定突跃就越大，滴定越准确。

虽然大部分滴定（酸碱滴定、沉淀滴定、配位滴定）曲线的纵坐标都是溶液中组分（被测组分或滴定剂）浓度的负对数，但为了把氧化还原滴定（以溶液的电极电位为纵坐标）包括在内，因而选用某种“参数”为纵坐标。还应当指出，本章描述的只是滴定曲线的一种形式，即随着标准溶液的加入，“参数”（如 pH）升高。实际还有与此相反的滴定曲线，如以酸标准溶液滴定碱时，随着酸的加入，溶液的 pH 值降低。

（二）滴定分析计算

滴定分析计算是本章的重点，本章学习的计算公式，可用于各种滴定分析法。

1. 滴定分析计算的一般步骤

①正确写出滴定反应及有关反应的反应方程式。②找出被滴定组分与滴定剂之间的化学计量关系（摩尔数比）。③根据计算关系和有关公式进行正确计算。

2. 滴定分析计算应注意的问题

（1）找准化学计量关系：反应物之间的计量关系是滴定分析计算的基础。对于比较简单的一步反应，由反应式即可看出计量关系。对于步骤比较多的滴定分析，如返滴定、置换滴定和间接滴定，则需逐步分析各反应物间的计量关系，然后确定待分析组分与标准溶液间的计量关系。

（2）各物理量的单位（量纲）：一般，质量 m 的单位为 g，摩尔质量 M 的单位为 g/mol， n 的单位为 mol，体积 V 的单位为 L，但在滴定分析中常以 ml 为单位，因此计算时需将 ml 转换成以 L 为单位，或将 g 转换成以 mg 为单位。

（3）摩尔数比和物质的量相等两种方法的比较：因为物质的量浓度与物质的基本单元密切相关，因此进行滴定分析计算时要特别注意物质的基本单元。教材采用摩尔数比的计算方法，在此方法中，物质的基本单元就是反应方程式中的分子式，其摩尔质量就是通常的分子量，反应物之间的摩尔数比就是反应式中的系数之比。如果采用物质的量相等（等物质的量）的方法进行计算，即计量点时两反应物的物质的量相等，则需要注意，这时物质的基本单元要根据具体化学反应来决定，一般来说，在酸碱滴定中得失一个质子的单元或氧化还原滴定中得失一个电子的单元为基本单元。

第四章 酸碱滴定法 - 章节小结

➤ 1. 基本概念

➤ **滴定突跃和突跃范围**：在化学计量点前后 $\pm 0.1\%$ ，溶液浓度及其相关参数发生的急剧变化为滴定突跃。突跃所在的范围称为突跃范围。

指示剂：滴定分析中通过其颜色的变化来指示化学计量点到达的试剂。一般有两种不同颜色的存在型体。

指示剂的理论变色点：指示剂具有不同颜色的两种型体浓度相等时，即 $[In]=[XIn]$ 时，溶液呈两型体的中间过渡颜色，这点为理论变色点。

指示剂的变色范围：指示剂由一种型体颜色变为另一型体颜色时溶液参数变化的范围。

混合指示剂：两种或两种以上指示剂相混合，或一种指示剂与另一种惰性染料相混合。利用颜色互补原理，使终点颜色变化敏锐。

滴定反应常数 (K_t)：是滴定反应平衡常数。强碱（酸）滴定强酸（碱）： $K_t=1/K_w=10^{14}$ ；强碱（酸）滴定弱酸（碱）： $K_t=K_{a(b)}/K_w$ 。 K_t 值越大，该滴定反应越完全，滴定突跃越大。

滴定曲线：以滴定过程中溶液 pH 值的变化对滴定体积（或滴定百分数）作图而得的曲线。

滴定突跃：化学计量点附近（ $\pm 0.1\%$ ）pH 的突变。滴定突跃范围是选择指示剂的重要依据。酸碱指示

剂的选择原则：指示剂的变色范围要全部或至少有一部分落在滴定突跃范围内。

滴定误差：滴定终点与化学计量点不一致引起的误差，与指示剂的选择有关。

酸：能给出质子的物质

碱：能接受质子的物质

两性物质：既能给出也能接受质子的物质

共轭酸碱对：酸(HA)失去质子变为碱(A⁻)，碱 A⁻得到质子形成酸(HA)，这种酸与碱的共轭关系称为共轭酸碱对

酸碱反应的实质是质子的转移

溶剂的质子自递反应：一分子溶剂作为碱接受一分子溶剂作为酸给出的质子，这种发生再溶剂分子间的质子转移反应称为溶剂的质子自递反应

酸碱的强度：在水溶液中，酸碱的强度决定于酸将质子给予水分子或碱从水分子中获取质子的能力。可用其平衡常数 K_a 或 K_b 的大小来衡量。 K_a 值越大，酸的酸性越强，离解程度越大，给出质子的能力越强； K_b 值越大，碱的碱性越强，离解程度越大，得到质子的能力越强

酸碱指示剂的变色原理：酸碱指示剂一般是有机弱酸或有机弱碱，其酸式和其共轭碱式有不同颜色，当溶液 pH 值改变时，指示剂共轭酸碱对发生互相转变，由于结构上的变化而引起颜色变化。

指示剂的变色范围及其影响因素：弱酸性指示剂变色范围： $pK_{in}-1 \sim pK_{in}+1$ ，弱碱性指示剂变色范围： $[14-pK(in-)]-1 \sim [14-pK(in-)]+1$

影响因素：1 指示剂用量 2 溶液温度 3 离子强度

4 溶剂 5 滴定程序

影响滴定突跃范围大小的因素：溶液浓度，溶剂自身离解常数

2. 基本原理

(1) **酸碱指示剂的变色原理：**指示剂本身是一类有机弱酸（碱），当溶液的 pH 改变时，其结构发生变化，引起颜色的变化而指示滴定终点。

酸碱指示剂的变色范围： $pH = pK_{in} \pm 1$ ；理论变色点： $pH = pK_{in}$

(2) **选择指示剂的原则：**指示剂变色的 pH 范围全部或大部分落在滴定突跃范围内，均可用来指示终点。

(3) **影响滴定突跃范围的因素：**①酸（碱）的浓度， $c_{a(b)}$ 越大，滴定突跃范围越大。②强碱（酸）滴定弱酸（碱），还与 $K_{a(b)}$ 的大小有关。 $K_{a(b)}$ 越大，滴定突跃范围越大。

(4) **酸碱滴定的可行性：**强碱（酸）滴定一元弱酸（碱）： $c_{a(b)}K_{a(b)} \geq 10^{-8}$ ，此酸、碱可被准确滴定。多元酸（碱）： $c_{a1(b1)}K_{a1(b1)} \geq 10^{-8}$ ， $c_{a2(b2)}K_{a2(b2)} \geq 10^{-8}$ ，则两级离解的 H^+ 均可被滴定。若 $K_{a1(b1)}/K_{a2(b2)} > 10^5$ ，则可分步滴定，形成二个突跃。若 $K_{a1(b1)}/K_{a2(b2)} < 10^5$ ，则两级离解的 H^+ (OH^-) 被同时滴定，只出现一个滴定终点。若 $c_{a1(b1)}K_{a1(b1)} \geq 10^{-8}$ ， $c_{a2(b2)}K_{a2(b2)} < 10^{-8}$ ，则只能滴定第一级离解的 H^+ (OH^-)。

(5) **溶质在溶剂 SH 中的表观酸（碱）常数：** $K_{HA} = K_a^{HA} \cdot K_b^{SH}$ ， $K_B = K_b^B \cdot K_a^{SH}$

熟悉：各种类型的酸碱滴定法：强碱滴定弱酸，强酸滴定弱碱，多元酸的滴定，碱量法，酸量法

几种常用指示剂的变色范围及颜色变化情况：

指示剂	变色范围	变色点	酸式颜色	碱式颜色
甲基红	4.4~6.2	5.1	红	黄
甲基橙	3.1~4.4	3.5	红	黄
酚酞	8.0~10.0	9.1	无	红

三、滴定突跃与指示剂选择

一、(1) 影响滴定突跃范围的因素：

- 对于强酸强碱，溶液浓度越大，突跃范围越大，可供选择的指示剂愈多；浓度越小，突跃范围越小，可供选择的指示剂就减少。当突跃范围小于 0.4pH 时 ($C=10^{-4} \text{ mol/L}$) 就没有合适的指示剂了。
- 对于弱酸弱碱的滴定，浓度越大、离解常数越大，则突跃范围就越大，反之则越小。当突跃范围减小至约

0.4PH 时 ($C_K=10^{-8}$), 指示剂就不合适了。

(2) 指示剂的选择

- 强酸强碱的滴定, 计量点时溶液呈中性, 突跃范围横跨酸性区和碱性区, 突跃范围较大, 酸性范围内和碱性范围内变色的指示剂都可以考虑选用。
- 强碱滴定弱酸, 计量点时溶液呈弱碱性, 突跃范围较小, 位于碱性区, 碱性范围内变色的指示剂可以考虑选用。
- 强酸滴定弱碱, 计量点时溶液呈弱酸性, 突跃范围较小, 位于酸性区, 酸性范围内变色的指示剂可以考虑选用。

◆ 强酸强碱准确滴定的条件: $C \geq 10^{-4} \text{ mol/L}$

◆ 一元弱酸弱碱准确滴定的条件: $C_a K_a \geq 10^{-8}$, $C_b K_b \geq 10^{-8}$

◆ 多元酸或碱的分布:

◆ 混合酸的分布条件:

$$K_{a1}^{\theta} / K_{a2}^{\theta} \geq 10^4$$

$$(2) c \neq c', K_{a1}^{\theta} / K_{a2}^{\theta} \rightarrow (c/c^{\theta}) K_a^{\theta} / (c'/c^{\theta}) K_a^{\theta'}$$

(二) 一元弱酸强碱的滴定 (1) $c = c', K_{a1}^{\theta} \rightarrow K_a^{\theta}, K_{a2}^{\theta} \rightarrow K_a^{\theta'}$

1. 滴定曲线

现以 NaOH 滴定一元弱酸 HAc 为例: 设 HAc 为浓度 $C_a=0.1000 \text{ mol/L}$, 体积 $V_a=20.00 \text{ ml}$; NaOH 的浓度 $C_b=0.1000 \text{ mol/L}$, 滴定时加入的体积为 $V_b \text{ ml}$,

滴定反应: $\text{HAc} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{Ac}^-$

滴定反应常数: $K_T = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}][\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-14}} = 1.8 \times 10^9$

① 滴定开始前

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1000} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 2.88$$

② 滴定开始至化学计量点前

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{NaAc}}}, C_{\text{HAc}} = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}, C_{\text{NaAc}} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{V_a - V_b}{V_b}$$

当 $V_b=19.98 \text{ ml}$ 即相对误差为 -0.1% 时,

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{20.00 - 19.98}{19.98} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 7.75$$

③ 化学计量点

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_{\text{NaAc}}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \times \frac{0.1000}{2}} = 5.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 5.27,$$

$$\text{pH} = 8.73$$

④ 化学计量点后

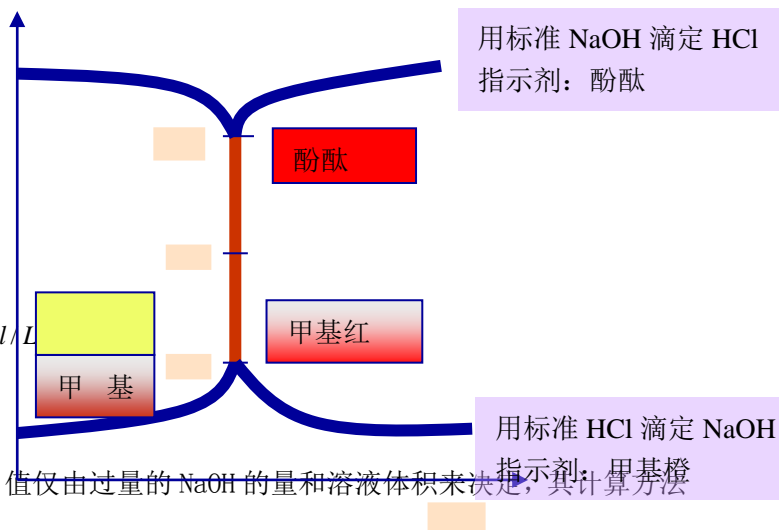
由于过量 NaOH 的存在, 抑制了 Ac 的水解, 溶液的 pH 值仅由过量的 NaOH 的量和溶液体积来决定, 其计算方法与强碱滴定强酸相同。

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_b + V_a} = \frac{C(V_b - V_a)}{V_b + V_a}$$

当 $V_b=20.02 \text{ ml}$ 即相对误差为 $+0.1\%$ 时, $\text{pOH} = 4.30$, $\text{pH} = 9.70$

(三) 多元酸碱的滴定

强酸、强碱的滴定曲线



1. 多元酸的滴定

多元酸准确（分步）滴定的条件：

① 当 $\text{CaK}_{a_i} < 10^{-8}$ 时，第 i 级离解的 H^+ 不能准确滴定，没有滴定突跃

② 当 $\text{CaK}_{a_i} \geq 10^{-8}$ 时，若 $\text{K}_{a_i}/\text{K}_{a_{i+1}} \geq 10^4$ ，则第 i 级离解的 H^+ 可以准确滴定，有滴定突跃；若 $\text{K}_{a_i}/\text{K}_{a_{i+1}} < 10^4$ ，则第 i 级离解的 H^+ 不能准确滴定，没有滴定突跃

例：用 1mol/L NaOH 滴定 $20.00\text{ml } 1\text{mol/L H}_3\text{PO}_4$

$$\begin{aligned} K_{a_1} &= 6.9 \times 10^{-3}, \quad K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8}, \quad K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13} \\ C_a K_{a_1} &= 1 \times 6.9 \times 10^{-3} = 6.9 \times 10^{-3} > 10^{-8}, \quad \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{6.9 \times 10^{-3}}{6.2 \times 10^{-8}} = 10^{5.1} > 10^4 \\ C_a K_{a_2} &= 1 \times \frac{1}{2} \times 6.2 \times 10^{-8} = 3.1 \times 10^{-8} > 10^{-8} \\ \frac{K_{a_2}}{K_{a_3}} &= \frac{6.2 \times 10^{-8}}{4.8 \times 10^{-13}} = 10^{5.4} > 10^4 \\ C_a K_{a_3} &= 1 \times \frac{1}{3} \times 4.8 \times 10^{-13} = 1.6 \times 10^{-13} < 10^{-8} \end{aligned}$$

1mol/L 的 H_3PO_4 可以用 NaOH 准确分步进行滴定，有两个滴定突跃。

对于 H_3PO_4 的滴定，第一计量点：

$$\begin{aligned} \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} &= \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} = \sqrt{6.9 \times 10^{-3} \times 6.2 \times 10^{-8}} = 2.1 \times 10^{-5} \\ \text{pH} &= 4.68 \end{aligned}$$

可选甲基橙、甲基红指示剂，也可选甲基橙与溴甲酚绿的混合指示剂

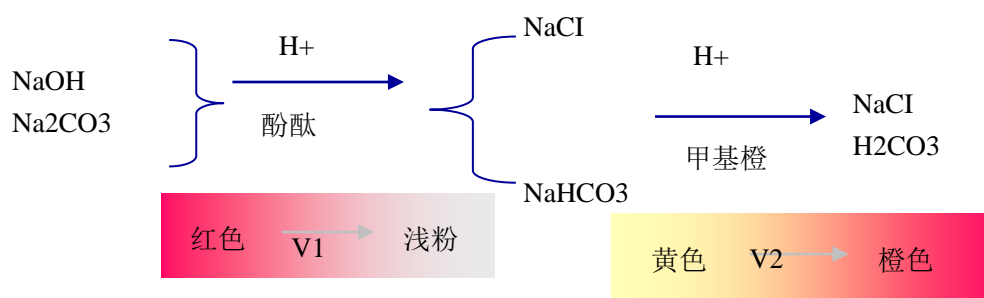
第二计量点： $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_2} K_{a_3}} = \sqrt{6.2 \times 10^{-8} \times 4.8 \times 10^{-13}} = 1.7 \times 10^{-10} \Rightarrow \text{pH} = 9.77$$

可选酚酞、百里酚酞指示剂，也可选酚酞与百里酚酞的混合指示剂。

2. 多元碱的滴定：多元碱准确（分步）滴定的条件与多元酸相同。

3. 混合酸的滴定：(1) $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$



$$w_{\text{NaOH}} = \frac{[c(V_1 - V_2)]_{\text{HCl}} \times 10^{-3} M_{\text{NaOH}}}{m_s}$$

$$w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{(2cV_2)_{\text{HCl}} \times 10^{-3} M_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} = \frac{(cV_2)_{\text{HCl}} \times 10^{-3} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s}$$

$$w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{(2cV_1)_{\text{HCl}} \times 10^{-3} M_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s}$$

$$w_{\text{NaHCO}_3} = \frac{[c(V_2 - V_1)]_{\text{HCl}} \times 10^{-3} M_{\text{NaHCO}_3}}{m_s}$$

3. 基本计算

(1) $[\text{H}^+]$ 的计算：一元强酸(碱)：若 $c_{a(b)} \geq 20[\text{OH}^-]$ ，用最简式： $[\text{H}^+] = c_a$ ； $[\text{OH}^-] = c_b$ 。

一元弱酸(碱): 若 $cK_{a(b)} \geq 20K_w$, $c/K_{a(b)} \geq 500$, 用最简式 $[H^+] = \sqrt{c \cdot K_a}$, $[OH^-] = \sqrt{c \cdot K_b}$ 。

多元弱酸(碱): 若只考虑第一级离解, 按一元弱酸(碱)处理: $c_a K_{a1} \geq 20K_w$, $c/K_{a1} \geq 500$, 用最简式:
 $[H^+] = \sqrt{c_a K_{a1}}$; $[OH^-] = \sqrt{c_b K_{b1}}$ 。

酸式盐: 若 $cK_{a2} \geq 20K_w$, $c \geq 20K_{a1}$, 用最简式: $[H^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$ 。

弱酸弱碱盐: 若 $cK_a' \geq 20K_w$, $c \geq 20K_a$, 用最简式: $[H^+] = \sqrt{K_a' K_a}$ 。

缓冲溶液: 若 $c_a > 20[OH^-]$ 、 $c_b > 20[H^+]$, 用最简式: $pH = pK_a + \lg \frac{c_b}{c_a}$

4. 酸碱滴定中 CO₂ 的影响及消除

1、CO₂ 的来源

- 1) 水中溶解 CO₂
- 2) 试剂中有 CO₃²⁻
- 3) 保存 NaOH 标液吸收
- 4) 滴定过程吸收

2, CO₂ 对滴定的影响取决于滴定终点的 PH 值: 酚酞为指示剂时, 粉红色半分钟不褪为终点; H₂CO₃ 分解慢, 用甲基橙为指示剂时剧烈摇动

3、CO₂ 影响的消除

(1) 标定前吸收 CO₂

标定和测定尽量使用相同指示剂。

(2) 标定后吸收 CO₂

酚酞	终点碱性	pH=9.1	HCO ₃ ⁻ 存在 (有影响)
甲基橙	终点酸性	pH=3.4	CO ₂ 存在 (不影响)

(3) 水中 CO₂

所用纯净水应事先煮沸, 以除去 CO₂;

(4) 配制 NaOH 标液

先配制成 $\omega(\text{NaOH}) = 50\%$ 的浓溶液, 放置待 Na₂CO₃ 沉淀后, 吸取上层清液冲稀;

(5) 标液保存

存于带碱石灰干燥管和虹吸管的容器中。久置后应重新标定;

第五章 沉淀滴定法

一、沉淀滴定法基础: 沉淀反应

二、沉淀滴定反应的条件

- 1、沉淀的组成要恒定
- 2、沉淀溶解度小, 不易形成过饱和溶液, 吸附小
- 3、有适当的指示剂
- 4、反应快

三、银量法

1 铬酸钾指示剂法是用 $K_2Cr_2O_4$ 作指示剂, 在中性或弱碱性溶液中, 用 $AgNO_3$ 标准溶液直接滴定 Cl^- (或 Br^-)。根据分步沉淀的原理, 首先是生成 $AgCl$ 沉淀, 随着 $AgNO_3$ 不断加入, 溶液中 Cl^- 浓度越来越少, Ag^+ 浓度则相应地增大, 砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀的出现指示滴定终点。

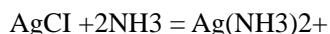
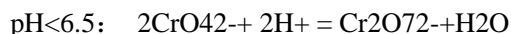
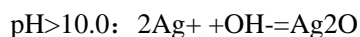
应注意以下几点: (1) 必须控制 $K_2Cr_2O_4$ 的浓度。实验证明, $K_2Cr_2O_4$ 浓度以 $5 \times 10^{-3} mol/L$ 左右为宜。(2) 适宜 pH 范围是 $6.5 \sim 10.5$ 。(3) 含有能与 CrO_4^{2-} 或 Ag^+ 发生反应离子均干扰滴定, 应预先分离。(4) 只能测 Cl^- 、 Br^- 和 CN^- , 不能测定 I^- 和 SCN^- 。

2、滴定条件

(1) 酸度

① $pH=6.5 \sim 10.0$ (中性或弱碱性)

② 有 NH_4^+ $pH=6.5 \sim 7.2$



(2) 去干扰

去与 Ag^+ 反应的: SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , 与 CrO_4^{2-} 反应的: Ba^{2+} , Pb^{2+} , 水解离子: Fe^{3+} , 有色离子: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 。

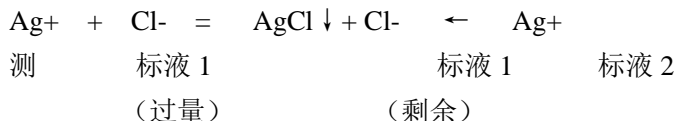
(3) 临近终点剧烈摇动: 使吸附少

3、适用范围

(1) 直接法

测 Cl^- , Br^- 及总量, 不能测 I^- , SCN^- (吸附强)

(2) 间接法 (返滴定法测 Ag^+)



4 铁铵钒指示剂法是以 $KSCN$ 或 NH_4SCN 为滴定剂, 终点形成红色 $FeSCN^{2+}$ 指示终点的方法。分为直接滴定法和返滴定法两种: (1) 直接滴定法是以 NH_4SCN (或 $KSCN$) 为滴定剂, 在 HNO_3 酸性条件下, 直接测定 Ag^+ 。(2) 返滴定法是在含有卤素离子的 HNO_3 溶液中, 加入一定量过量的 $AgNO_3$, 用 NH_4SCN 标准溶液返滴定过量的 $AgNO_3$ 。用返滴定法测定 Cl^- 时, 为防止 $AgCl$ 沉淀转化, 需在用 NH_4SCN 标准溶液滴定前, 加入硝基苯等防止 $AgCl$ 沉淀转化。

吸附指示剂法是以吸附剂指示终点的银量法。为了使终点颜色变化明显, 要注意以下几点:

(1) 沉淀需保持胶体状态。(2) 溶液的酸度必须有利于指示剂的呈色离子存在。(3) 滴定中应当避免强光照射。(4) 胶体颗粒对指示剂的吸附能力应略小于对被测离子的吸附能力。

2、滴定条件

(1) 强酸 $[H^+] = 0.1 \sim 1$

酸性弱, Fe^{3+} 水解, 影响终点观察。

($0.01 mol/L Fe^{3+}$ 开始生成 $Fe(OH)_3$ 的 $pH=1.82$, 沉淀完全的 $pH=2.82$ 。)

(2) 剧烈摇动

由于 $AgSCN$ 严重吸附 Ag^+ , 所以滴定过程要剧烈摇动, 使吸附的 Ag^+ 被释放。

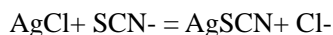
3、适用范围

(1) 直接法测 Ag^+

(2) 间接法测 Cl^- , Br^- , I^- (返滴定法)

测 $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{标 1 (过量)} = \text{AgCl} \downarrow + \text{Ag}^+ + \text{标 1 (余)} \leftarrow \text{SCN}^- \text{标 2}$

实际用 SCN^- 标 2 滴到 $\text{AgCl} \downarrow + \text{Ag}^+ + \text{标 1 (余)}$ 中存在沉淀转化:



沉淀转化原则: 不同类型 K_{sp} 大的 \rightarrow 小的转化;

同类型 K_{sp} 大的 \rightarrow 小的转化。

发生沉淀转化, 产生负误差。消除误差的方法:

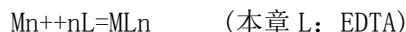
- ①分离 AgCl (有损失) $K_{sp}^\theta: 1.77 \times 10^{-10}$ 1.0×10^{-12}
- ②加硝基苯 (有毒) 一掩蔽
- ③临近终点快速轻摇 (要求不高)

	莫尔法	佛尔哈德法	法扬司法
指示剂	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	Fe^{3+}	吸附指示剂
滴定剂	AgNO_3	NH_4SCN 或 KSCN	Cl^- 或 AgNO_3
滴定反应	$2\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$	$\text{SCN}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgSCN}$	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}$
终点指示反应	$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (砖红色)	$\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} = \text{FeSCN}^{2+}$ (红色)	$\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ + \text{FIn}^- = \text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ \cdot \text{FIn}^-$ (粉红色)
滴定条件	(1) $\text{pH}=6.5 \sim 10.5$ (2) 5% K_2CrO_4 1ml (3) 剧烈摇荡 (4) 除去干扰	(1) 0.1~1mol/L HNO_3 介质 (2) 测 Cl^- 时加入硝基苯或高浓度的 Fe^{3+} (3) 测 I^- 时要先加 AgNO_3 后加 Fe^{3+}	(1) pH 与指示剂的 K_a 有关, 使其以 FIn^- 型体存在 (2) 加入糊精 (3) 避光 (4) $F_{\text{指示剂}} < F_{\text{离子}}$
测定对象	Cl^- 、 CN^- 、 Br^-	直接滴定法测 Ag^+ ; 返滴定法测 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} 等	Cl^- 、 Br^- 、 SCN^- 、 SO_4^{2-} 和 Ag^+ 等

第五章 配位滴定法 - 章节小结

1 概述

1、反应基础：配位反应



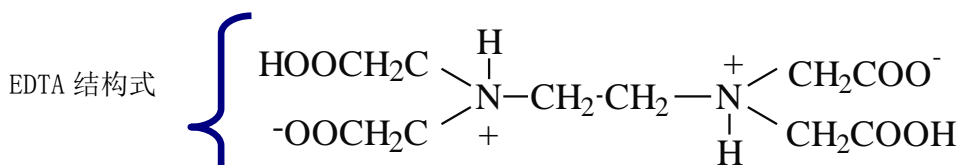
2、用于配位滴定的配位反应具备条件

- (1) 生成配合物 (complex) 稳定 (稳定常数足够大) ;
- (2) 配合物配位比 (coordination) 恒定;
- (3) 反应速度快; 有适当的方法指示终点;
- (4) 生成配合物可溶于水。

无机配位剂: NH_3 等, 不稳定, 分级配位, 没有合适的指示剂, 一般不用。

3、配位剂

有机配位剂: 主要是氨羧配位剂, 常用 EDTA



乙二胺四乙酸特点 (1) 双极分子

(2) 分子 H_4Y

(3) 酸性 H_4Y H_6Y^{2+}

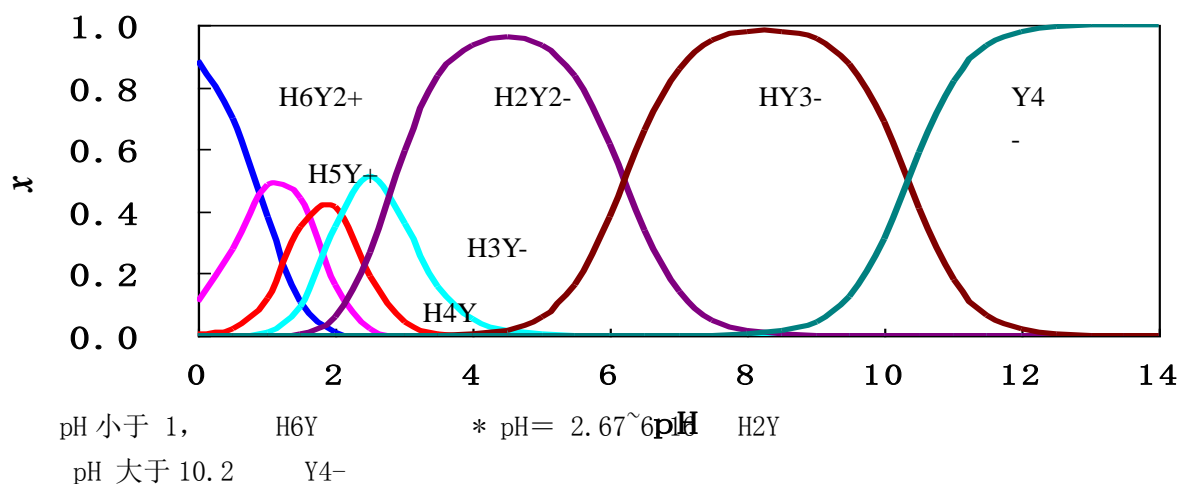
(4) Y^{4-} 起配位作用

一、EDTA 的性质与离解

1、EDTA 的性质 (1) EDTA: 白色无水结晶粉末, 难溶于水 ($0.02\text{g}/100\text{mL}$), 易溶于氨水和氢氧化钠溶液中。(不适合作标液)

(2) EDTA 二钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 白色结晶粉末, 易溶于水 ($11.1\text{g}/100\text{mL}$, 相当于 0.3mol/L), pH 约为 4.4, 弱酸性。(适合作标液)

分析中一般配成 $0.01 \sim 0.02\text{mol/L}$ 的溶液。



(1) $\text{pH} \nearrow$, EDTA 配位能力 \nearrow

(2) $\text{pH} \geq 12$ 时 EDTA 几乎完全以 Y^{4-} 形式存在, 配位能力最强, 因此配位滴定一般都在强碱性溶液中进行。

二、EDTA 的金属螯合物

1、普遍性, EDTA 几乎能与所有的金属离子形成配合物,

且是环状螯合物。

2. 配位比简单 1: 1, 且无分级配位现象。

3. 配位反应完全, 配合物非常稳定。

4. 配合物易溶于水。EDTA 与金属离子形成的配合物 MY_{n-4} 一般都带电荷, 是极性的, 所以易溶于水。

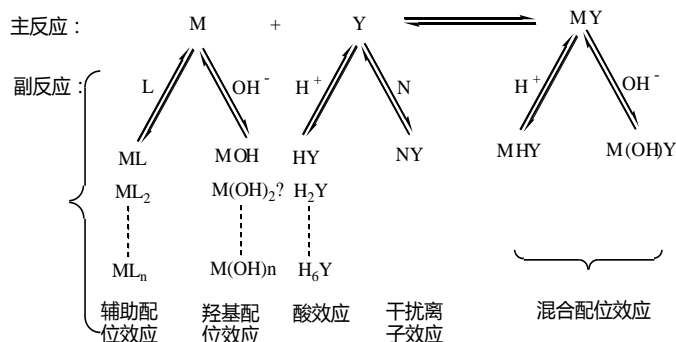
5. 颜色特点: M 无色—形成 MY 也无色, M 有色—形成 MY 色更深

副反应对配位滴定的影响

一、配合物的绝对稳定常数 (稳定常数) 和累积稳定常数 $K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$



式中: K_{MY} 为一定温度时金属—EDTA 配合物的稳定常数, 此值越大, 配合物越稳定; [M] 为未参加配位反应的金属离子浓度; [MY] 为生成的配合物浓度; [Y] 为未参加配位反应的配位剂浓度。



二、配位反应的副反应和副反应系数

副反应的发生程度以副反应系数 α 加以描述。

1. EDTA 的副反应和副反应系数

(1) 酸效应与酸效应系数

由于 H^+ 与 Y^{4-} 的结合使主反应的程度降低, 这种现象称为酸效应。酸效应的大小用酸效应系数来衡量。

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [H_5Y^+] + [H_6Y^{2+}]}{[Y^{4-}]}$$

$$= 1 + \frac{[H^+]}{K_{a6}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a6}K_{a5}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a6}K_{a5}K_{a4}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a6}K_{a5}K_{a4}K_{a3}} + \frac{[H^+]^5}{K_{a6}K_{a5}K_{a4}K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H^+]^6}{K_{a6}K_{a5}K_{a4}K_{a3}K_{a2}K_{a1}}$$

$\alpha_{Y(H)} \geq 1$, 酸度越高 (PH 越小), 酸效应系数就越大, 酸效应就越强

a、 $Y[H]$ 随溶液酸度增加而增大, 随溶液 pH 增大而减小;

b、 $Y[H]$ 的数值越大, 表示酸效应引起的副反应越严重;

c、 $Y[H]$ 范围 $[1 \sim +\infty)$, $\lg Y[H]$ $[0 \sim +\infty)$;

d、当 pH 12 时, $Y[H]$ 才近似等于 1, 无酸效应;

2. 金属离子的副反应和副反应系数

其它配位剂 L 与 M 发生配位反应, 使主反应的程度降低, 这种现象称配位效应, 其大小用配位效应系数来衡量。

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [ML] + \cdots + [ML_n]}{[M]} = 1 + \frac{[ML]}{[M]} + \cdots + \frac{[ML_n]}{[M]}$$

$$= 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n$$

$\alpha_{M(L)} \geq 1$ 。平衡时, 游离 L 的浓度越大、ML 各级配合物的稳定常数越大, $\alpha_{M(L)}$ 就越大, 配位效应就越强。[M(L)] 越大, 副反应越严重。

[M(L)] = 1, 无副反应。

考虑到酸效应和配位效应, 现在的稳定常数→条件稳定常数

注: 如果有 P 个配位剂与金属离子发生副反应, 则 M 总的副反应系数是

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} = \alpha_{M(L_1)} + \alpha_{M(L_2)} + \dots + (1 - P)$$

3. 配合物 MY 的副反应和副反应系数

MY 总的副反应系数为:

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

$$[MY'] = [MY] + [MY'] + [M(OH)Y] \approx [MY]$$

浓度一定时,

大 10 倍, 突跃

增加 1 个 pM

单位.

三、配合物的条件稳定常数

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

把 $[M'] = \alpha_M [M]$ 、 $[Y'] = \alpha_Y [Y]$ 、 $[MY'] = \alpha_{MY} [MY]$ 代入上式, 得

$$K' = \frac{\alpha_{MY} [MY]}{\alpha_M [M] \alpha_Y [Y]} = \frac{\alpha_{MY} K_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} \begin{cases} \text{没有副反应时} & \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} = 1, K'_{MY} = K_{MY} \\ \text{有副反应时,} & \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} = \frac{1}{\alpha_M \alpha_Y} < 1, \text{ 则 } K'_{MY} < K_{MY} \end{cases}$$

在一般情况下, MY 的副反应可以忽略, $\alpha_Y(H)=1$, 则

$$K'_{MY} = K_{MY} \cdot \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} = \frac{K_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} \Rightarrow \lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$$

第二节 基本原理

准确滴定的条件和酸效应曲线

1、准确滴定条件

设金属离子和 EDTA 的原始浓度均为 2c, 则完全反应后 MY 浓度 $\approx c$ 。

设滴定相对误差小于 0.1%, 即 $[M]' = [Y]' \leq c \times 0.1\%$

$$K'_f(MY) = \frac{[MY]}{[M'] [Y]'} \geq \frac{c/c^\theta}{c/c^\theta \times 0.1\% \times c/c^\theta \times 0.1\%} = \frac{10^6}{c/c^\theta}$$

实际被测金属离子和 EDTA 的初始浓度一般为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$, 公式可变为

取对数

$$\lg(K'_f(MY)) \geq 6$$

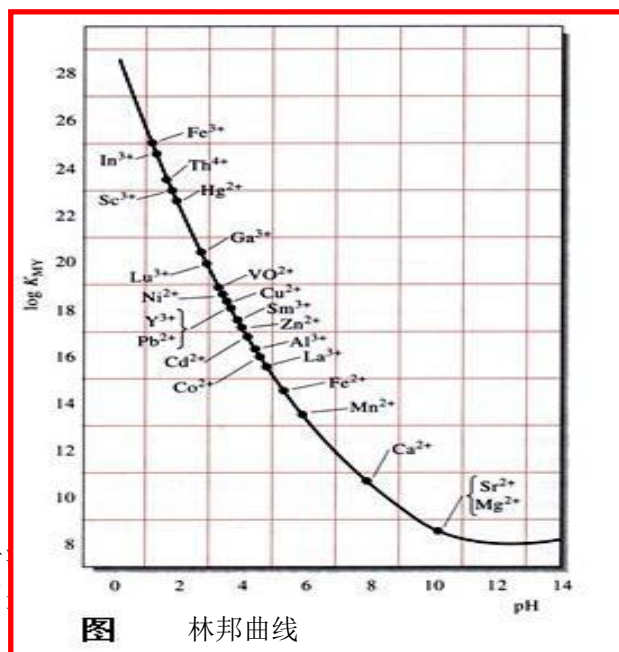
2、酸效应曲线

曲线特点: $K'_f(MY) \geq 10^8$ 或 $\lg K'_f(MY) \geq 8$

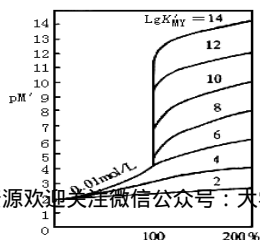
- (1) 确定滴定各金属离子的最低 pH 值或最高酸度。
- (2) 确定滴定某一金属离子时那些离子有干扰。(上对下有扰)
- (3) 可以利用控制酸度的方法实现金属离子的分步滴定。(pH 由小一大滴)
- (4) 稳定常数越大的配合物, 对酸效应的抵抗能力越强, 最低 pH 值越低。

注意: 酸效应曲线可以确定滴定某金属离子的最低 pH 值, 但 pH 值并不是越高越好, 当 pH 达到一定程度, 金属离子就会水解。

所以准确滴定的上限水解效应, 下限酸效应决定。



二、配位滴定曲线: 配位滴
溶液中金属离子浓度较小



定通常用于
时, 通常用

对数 pM 来表示。以被测金属离子浓度的 pM 对应滴定剂加入体积作图, 可得配位滴定曲线。计算方法与酸碱滴定曲线的计算方法相似。

$K'(MY)$ 一定时,
 $c(M)$ 增大 10 倍,
突跃增加 1 个
pM 单位.

总结: 1、 c (M 起始浓度)

$c \uparrow$ 突跃范围越长 \uparrow

2、

$K'_f(MY)$ $K'_f(MY) \uparrow$ 突跃范围越长 \uparrow

$$K'_f(MY) = \frac{K_f^\theta(MY)}{\alpha[Y(H)]}$$

(1) $K_f^\theta(MY)$ pH一定 $K_f^\theta(MY) \uparrow$ 范围长 \uparrow

(2) pH $K_f^\theta(MY)$ 一定 $pH \uparrow (K'_f(MY) \uparrow)$ 范围长 \uparrow
金属指示剂

一、金属指示剂的作用原理和条件

1、金属指示剂

配位剂与金属离子配位, 且配位前后颜色不同

2、作用原理 In (金属指示剂) 测 M

(1) 滴定前: $M + In = MIn$ (A 色)

(2) 滴定开始: $M + Y = MY$

(3) 计量点: $MIn + Y = MY + In$ (B 色)

3、作用条件

(1) In 与 MIn 颜色不同;

2) MIn 稳定性适当; 既要稳定, 且稳定性小于 MY。

a. 稳定性不能太小, 否则未到计量点时指示剂就游离出来, 使滴定终点提前到达;

b. 稳定性不能太大, 若稳定性 $MIn > MY$, 计量点时不能发生 $MIn + Y = MY + In$, 造成指示剂封闭。

指示剂封闭: 指示剂与金属离子生成了稳定的配合物而不能被滴定剂置换;

消除方法: 加掩蔽剂。

例: 铬黑 T 能被 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 封闭, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 可加三乙醇胺掩蔽, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 加 KCN 掩蔽。

(3) MIn 易溶于水, 反应快, 灵敏, 有一定选择性;

指示剂僵化: 如果指示剂与金属离子生成的配合物不溶于水、生成胶体或沉淀, 在滴定时, 指示剂与 EDTA 的置换作用进行的缓慢而使终点拖后变长。消除方法: 加热, 加有机溶剂。

4) In 本身性质稳定, 不易氧化变质。

现用现配或直接用固体。

二、金属指示剂的选择原则

1、指示剂在 pM 突跃区间内变色, 且指示剂变色的 pMt 应尽量与化学计量点 pM 一致, 以减小终点误差。

2、pH 的影响。 $\lg(c/c^\theta)K_f'(MY) \geq 6$



考虑酸效应

$$K_f'(MIn) = \frac{[MIn]}{[M][In]}$$

$$\lg K_f'(MIn) = pM + \lg \frac{[MIn]}{[In]}$$

$$pM_t = \lg K_f'(MIn) \quad \text{与 pH 有关。}$$

三、常用金属指示剂简介

名 称	In	MIn	使用 pH
铬黑 T (EBT)	蓝色	红色	8~11

钙指示剂 (NN) 蓝色 红色 12~13

1、铬黑 T (EBT) 是多元酸，不同的酸碱型体具有不同的颜色

(1) 颜色变化 pH<6 紫红色, pH=8~11 蓝色, pH>12 橙色

(2) 适宜 pH: 8-11

EBT (蓝色) → M-EBT (酒红色)

(3) 用处: pH=10 时测水中钙、镁总量。

(4) 注意: Fe³⁺、Al³⁺、Cu²⁺、Ni²⁺使之封闭,

消除: 加三乙醇胺和 KCN 掩蔽

a. EBT 水溶液在酸性溶液中易聚合变质, 需加三乙醇胺来防止;

b. 在碱性溶液中易氧化, 须加还原剂 (抗坏血酸 Vc);

c. 固体可长期保存, 用时应与 NaCl (1:100) 配成固体指示剂

2、钙指示剂 (NN)

(1) 颜色变化 pH<8 粉红色, pH=12~13 蓝色, pH>13 粉红色

(2) 适宜 pH: 12-13

NN (蓝色) → M-NN (酒红色)

(3) 用处: 在 pH=12Ca, Mg 共存时, Mg 生成沉淀, 可测定 Ca。

(4) 注意: Fe³⁺、Al³⁺封闭, 加三乙醇胺掩蔽;

Cu²⁺、Ni²⁺封闭, 加 KCN 掩蔽。

通常与 NaCl (1:100) 配成固体指示剂。

提高配位滴定选择性的方法

一、共存离子准确滴定的条件

溶液中有 M、N 两种金属离子共存时, 欲准确滴定 M 而 N 不干扰的条件:

$$1、(c/c^\theta)K_f'(MY) \geq 10^6$$

$$2、\lg[c(MY)/c^\theta]K_f'(MY) - \lg[c(NY)/c^\theta]K_f'(NY) \geq 5$$

若 (NY) = c(MY), 则 $\lg K_f'(MY) - \lg K_f'(NY) \geq 5$

即 $\Delta \lg K_f' \geq 5$

通过控制溶液酸度就可实现混合离子的分别滴定。

二、提高配位滴定选择性的方法

1、控制酸度

条件: $K'_f(\text{MY}) \gg K'_f(\text{NY})$ 可控制酸度分别滴定

测M: $\lg[c(\text{MY})/c^\theta]K'_f(\text{MY}) \geq 6 \rightarrow \text{pH}(\text{低});$

N不干扰: $\lg[c(\text{NY})/c^\theta]K'_f(\text{NY}) \leq 1 \rightarrow \text{pH}(\text{高})$
 例: 当 $c=0.02\text{mol/L}$ 时, 求 EDTA 滴定 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 允许的最低 pH 各是多大? 能否利用控制溶液酸度的方法实现混合离子的分别滴定?

解: 已知 $\lg K^\theta(\text{BiY})=27.94$, $\lg K^\theta(\text{PbY})=18.04$

$\Delta \lg K^\theta = 27.94 - 18.04 = 9.87 > 5$ 因此可以分别滴定。

$$\lg K_f^\theta(\text{BiY}) - \lg \alpha[Y(H)] \geq 8$$

$$\lg \alpha[Y(H)] \leq \lg K_f^\theta(\text{BiY}) - 8 = 27.94 - 8 = 19.94$$

查表 6-1: EDTA 滴定 Bi^{3+} 允许的最低 pH 是 0.7, 可在 pH=1 时滴定 Bi^{3+}

$$\lg K_f^\theta(\text{PbY}) - \lg \alpha[Y(H)] \geq 8$$

$$\lg \alpha[Y(H)] \leq \lg K_f^\theta(\text{PbY}) - 8 = 18.04 - 8 = 10.04$$

查表 6-1: EDTA 滴定 Pb^{2+} 允许的最低 pH 是 3.3, 可在 pH=5 时滴定 Pb^{2+} 。

$$\lg K_f^\theta(\text{PbY}) - \lg \alpha[Y(H)] \leq 3$$

$$\lg \alpha[Y(H)] \geq \lg K_f^\theta(\text{PbY}) - 3 = 18.04 - 3 = 15.04$$

查表 6-1: 要使 Pb^{2+} 完全不被配位应满足的最高 pH 是 4.6, 范围 0.7-4.6。

2、利用掩蔽和解蔽法对共存离子进行分别测定

(1) 掩蔽法

配位掩蔽法: 通过加入一种能与干扰离子生成更稳定络合物的掩蔽剂, 而被测离子不与它生成稳定络合物。

例如: Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的存在干扰对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的测定, 加入三乙醇胺可掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 。

氧化还原掩蔽法: 利用氧化还原反应改变干扰离子的价态消除干扰。例如: 在 Zr^{4+} 、 Fe^{3+} 混合液中, Fe^{3+} 干扰 Zr^{4+} 的测定, 加入盐酸羟胺等还原剂使 Fe^{3+} 还原生成 Fe^{2+} , 从而消除干扰。

$$\therefore \lg K_f^\theta(\text{FeY}^-) = 25.1, \lg K_f^\theta(\text{FeY}^{2-}) = 14.3,$$

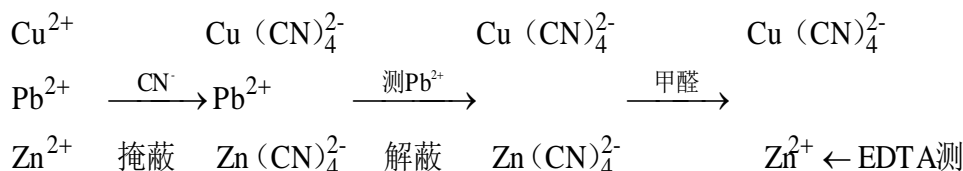
$$\therefore \lg[c(\text{MY})/c^\theta]K'_f(\text{MY}) - \lg[c(\text{NY})/c^\theta]K'_f(\text{NY}) \geq 5 \text{ 条件更易满足。}$$

沉淀掩蔽法: 通过加入沉淀剂使干扰离子生成沉淀。

例如: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子性质相似, 要消除 Mg^{2+} 对 Ca^{2+} 测定的干扰, 在 $\text{pH} \geq 12$ 时, 使 $\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$, 测定 Ca^{2+} 用钙指示剂。

(2) 解蔽: 将掩蔽的离子从配合物中释放出来继续滴定, 称为解蔽。

例如:



3、分离干扰离子

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m(\text{EDTA})_{\text{准}}}{M(\text{EDTA})V_{\text{准}}}$$

萃取、离子交换、色谱分离等等。

配位滴定方式及其应用 EDTA 难溶于水，用其二钠盐 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配制溶液，常用浓度为 $0.01 \sim 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。EDTA 标准溶液的浓度常用 Zn 标定法得到，应当贮存在聚乙烯塑料瓶中。

一、配位滴定方式

1. 直接滴定法

2. 条件：配位反应定量、完全、 $\lg K_f'(\text{MY}) \geq 8$ 速率快、有合适指示剂、无封闭现象和不发生水解。

可直接滴定约 40 种以上金属离子， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等。

直接滴定： $\text{M} + \text{Y} \rightarrow \text{MY}$

2、返滴定法

条件：反应慢或无合适指示剂，如测 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Sn^{4+} 等。

例如测 Al^{3+} ： Al^{3+} 溶液 \rightarrow 过量的 Y $\rightarrow \text{pH} \approx 3.5$ ，煮沸。 \rightarrow 调节溶液 pH 至 $5 \sim 6 \rightarrow$ 二甲酚橙，用 Zn^{2+} 对剩余 Y 标准溶液返滴定

反应 1： $\text{Al}^{3+} + \text{Y}^{4-} (\text{准确、过量}) \rightarrow \text{AlY}^-$

反应 2： $\text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{ZnY}^{2-}$

$\text{Zn}^{2+} + \text{MY} \rightleftharpoons \text{ZnY}^{2-} + \text{M}$ (ZnY^{2-} 稳定性小)

(nEDTA) 剩余 = nZn

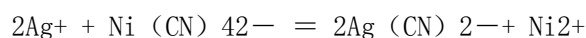
(nEDTA) 总 - (nEDTA) 剩余 = (nAl)

$$w_{\text{Al}} = \frac{(c_{\text{EDTA}}V_{\text{EDTA}} - c_{\text{Zn}}V_{\text{Zn}}) \times M_{\text{Al}} \times 10^{-3}}{m_s}$$

3. 置换滴定法：

扩大应用范围，提高选择性和提高指示剂的敏锐性。

\rightarrow 置换出金属离子：



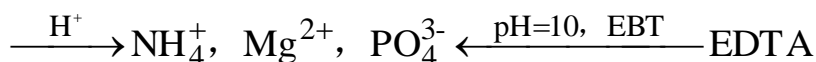
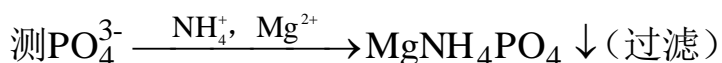
\rightarrow 置换出 EDTA： $\text{MY} + \text{L} = \text{ML} + \text{Y}$

$\text{SnY} + 6\text{F}^- = \text{SnF}_6^{2-} + \text{Y}$ 可以测 F^-

4. 间接滴定法

\rightarrow 测定与 EDTA 不络合或生成络合物不稳定的离子。例如 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CN^- 。

\rightarrow 间接滴定手续较繁，引入误差的机会也较多，故不是一种理想的方法。



二、EDTA 标准溶液的配制与标定

1. 标定法（要求严）

Zn, EBT, pH=10



c(EDTA) 准确

2. 直接法（要求不严）

注：EDTA 不能放在玻璃容器中长期保存

三、络合滴定结果的计算

c(EDTA) 由于 EDTA 通常与各种金属离子一般以 1:1 配合，因此结果计算比较简单。

第七章 氧化还原滴定法

$$\omega = \frac{c_{\text{EDTA}}V_{\text{EDTA}}M_s}{m \times 1000}$$

更多学习资源欢迎关注微信公众号：大学资源库；知乎：大学资源；QQ空间：835159973

1. 反应基础：氧化还原反应

特点：反应历程复杂，反应速率慢

2. 标准溶液：氧化剂或还原剂

3. 滴定方式：直接滴定，间接滴定（不具有氧化还原性的物质）

4. 分类：（根据标准溶液不同）

(1) KMnO₄ 法：KMnO₄ 为标准溶液，基本单元：1/5 KMnO₄

(2) K₂Cr₂O₇ 法：K₂Cr₂O₇ 为标准溶液，基本单元：1/6 K₂Cr₂O₇

(3) 碘量法：

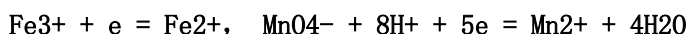
直接碘量法：I₂ 的氧化性，测强还原剂

间接碘量法：I⁻ 的还原性，测氧化性物质

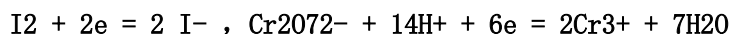
可逆电对：反应的任一瞬间建立起平衡，符合能斯特公式。Fe³⁺/Fe²⁺，I₂/I⁻，Sn⁴⁺/Sn²⁺ 等

不可逆电对：不能在反应的任一瞬间建立起平衡，实际电势与理论电势相差较大。以能斯特方程计算结果，作为初步判断 MnO₄⁻/Mn²⁺，Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺，S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻

对称电对：氧化型与还原型的系数相同。



不对称电对：氧化型与还原型系数不同。



一、条件电极电势

1. 能斯特方程式

在氧化还原滴定反应中，存在着两个电对。可以用 Nernst 方程式来计算各电对的电极电势：

Ox + ze = Red

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\theta(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad \text{当 } T=298.15\text{K}, \quad \varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\theta(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

2 条件电极电势

(1) 考虑到离子强度的影响

a(Ox) 和 a(Red) 表示氧化态和还原态的活度，即在反应中发挥作用的有效浓度

a(Ox) = [Ox] · γ(Ox)，a(Red) = [Red] · γ(Red)，γ：活度系数 < 1

$$\text{故: } \varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\theta(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} = \varphi^\theta(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{\gamma(\text{Ox}) \times [\text{Ox}]}{\gamma(\text{Red}) \times [\text{Red}]}$$

(2) 考虑到副反应的影响

$$a(\text{Ox}) = \frac{[\text{Ox}']}{[\text{Ox}]}, \quad a(\text{Red}) = \frac{[\text{Red}']}{[\text{Red}]}$$

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Ox/Red}) &= \varphi^\theta(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{a(\text{Red}) \times [\text{Ox}]' \times \gamma(\text{Ox})}{a(\text{Ox}) \times [\text{Red}]' \times \gamma(\text{Red})} \\ &= \varphi^\theta(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{a(\text{Red}) \times \gamma(\text{Ox})}{a(\text{Ox}) \times \gamma(\text{Red})} + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{[\text{Ox}']}{[\text{Red}']} \end{aligned}$$

当 [Ox]' = [Red]' = 1 时

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\theta(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{a(\text{Red}) \times \gamma(\text{Ox})}{a(\text{Ox}) \times \gamma(\text{Red})}$$

上式中的 γ 和 α 在特定条件下是一固定的数值，因而可以将等式右端前两项合并为一个新常数：

$$\varphi^{\theta'}(\text{Ox/Red}) = \varphi^\theta(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{a(\text{Red}) \times \gamma(\text{Ox})}{a(\text{Ox}) \times \gamma(\text{Red})}$$

φ^{θ'}(Ox/Red) 称为条件电极电势，它是在给定实验条件下，氧化态和还原态的总浓度均为 1mol · L⁻¹ 或它们的浓度比为 1 时，校正了各种外界因素影响后的实际电位。引入条件电位后，

半反应的 Nernst 方程式为：

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^{\theta'}(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{[\text{Ox}']}{[\text{Red}]'}$$

二、氧化还原反应进行的程度

1、 K' 与 $\Delta \phi^{\theta'}$ 的关系

任意氧化还原反应： $z_2 \text{Ox}_1 + z_1 \text{Red}_2 = z_2 \text{Red}_1 + z_1 \text{Ox}_2$

$$\text{普化中我们学过: } \lg K^{\theta} = \frac{zE^{\theta}}{0.0592} = \frac{z(\phi_1^{\theta} - \phi_2^{\theta})}{0.0592} \quad \text{如果考虑介质及副反应: } \lg K' = \frac{z\Delta\phi^{\theta'}}{0.0592} = \frac{z(\phi_1^{\theta'} - \phi_2^{\theta'})}{0.0592}$$

z : 为两个电对得失电子数 z_1 和 z_2 的最小公倍数。

2、准确滴定条件

$$\begin{aligned} \text{滴定误差} \leq 0.1\% \text{ 即: } z_2 \text{Ox}_1 + z_1 \text{Red}_2 = z_2 \text{Red}_1 + z_1 \text{Ox}_2 \quad \text{代入: } K' = \frac{[\text{Red}_1]^{z_2} [\text{Ox}_2]^{z_1}}{[\text{Ox}_1]^{z_2} [\text{Red}_2]^{z_1}} = \left(\frac{[\text{Red}_1]'}{[\text{Ox}_1]'} \right)^{z_2} \left(\frac{[\text{Ox}_2]'}{[\text{Red}_2]'} \right)^{z_1} \\ c_{0.1\%} \quad c_{0.1\%} \quad c_{99.9\%} \quad c_{99.9\%} \\ \geq (10^3)^{z_2} \times (10^3)^{z_1} \end{aligned}$$

讨论: $z_1 = z_2 = 1$ 时: $K' \geq 10^6$, $\lg K' = \frac{z(\phi_1^{\theta'} - \phi_2^{\theta'})}{0.0592} \geq 6$, 即 $\phi_1^{\theta'} - \phi_2^{\theta'} \geq 0.355V$

$z_1 = 1, z_2 = 2$ 时: $K' \geq 10^9$, 即 $\phi_1^{\theta'} - \phi_2^{\theta'} \geq 0.266V$

$z_1 = 1, z_2 = 3$ 时: $K' \geq 10^{12}$, 即 $\phi_1^{\theta'} - \phi_2^{\theta'} \geq 0.237V$

$z_1 = 2, z_2 = 3$ 时: $K' \geq 10^{15}$, 即 $\phi_1^{\theta'} - \phi_2^{\theta'} \geq 0.148V$

氧化还原反应准确滴定的条件: 两个电对的条件电势之差大于 0.4V。

三、氧化还原反应的速率及影响因素

影响因素: 本性、浓度、温度和催化剂等

1、反应物浓度 (增加反应物浓度可以加速反应的进行)



2、反应温度 (温度每升高 10 度, 反应速度可提高 2-4 倍)

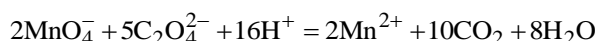


小于 75℃ 时, 反应速度慢; 在 75℃ 至 85℃ 之间适中; 当大于 85℃ 时, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。

3、催化剂和诱导反应对反应速率的影响 (改变反应历程, 降低反应的活化能);

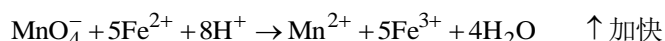
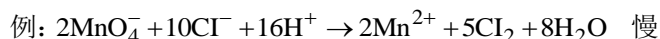
(1) 催化反应

例: 在高锰酸钾法滴定反应的开始, 需要加入 Mn^{2+} , Mn^{2+} 为反应的催化剂。



若不加入 Mn^{2+} , 虽然开始反应很慢。但反应产生的微量 Mn^{2+} 起催化作用, 反应将越来越快, 这种由生成物本身引起的催化作用的反应称为自动催化反应。

(2) 诱导反应



KMnO_4 (作用体) 氧化 Cl^- (受诱体) 的速率很慢, 但当溶液中同时存在 Fe^{2+} (诱导体) 时, KMnO_4 与 Fe^{2+} 的反应可以加速 KMnO_4 与 Cl^- 的反应。

这种由于一个反应的发生, 促进另一个反应进行的现象, 称为诱导作用。

注意: ① 诱导作用与催化作用机理不同;

② 产生误差, 所以 KMnO_4 不能在 HCl 中滴定 Fe^{2+} 。

氧化还原滴定曲线

氧化还原滴定过程中存在着两个电对:

滴定剂电对和被滴定物电对。

随着滴定剂的加入，两个电对的电极电位不断发生变化，并随时处于动态平衡中。可由任意一个电对计算出溶液的电位值，对应加入的滴定剂体积绘制出滴定曲线。

滴定计量点前，常用被滴定物电对进行计算(大量) 滴定计量点后，常用滴定剂电对进行计算(大量)

一、滴定曲线的绘制

❖ 例： 0.1000 mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定 20.00ml, 0.1000mol/L Fe^{2+} 的酸性溶液(1.0 mol/L 硫酸)

滴定反应： $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

(1) 滴定前： Fe^{2+} , Fe^{2+} 反应了 0.1% 时

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) &= \varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= 0.68 + 0.0592 \lg \frac{0.1}{99.9} = 0.50 \text{ V}\end{aligned}$$

(2) 化学计量点前： Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} ; Fe^{2+} 反应了 99.9% 时 (即 19.98ml) :

$$[\text{Fe}^{3+}]' = 0.01 \times 19.98 / (20.00 + 19.98), \quad [\text{Fe}^{2+}]' = 0.01 \times 0.02 / (20.00 + 19.98)$$

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) &= \varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= 0.68 + 0.0592 \lg \frac{19.98}{0.02} = 0.86 \text{ V}\end{aligned}$$

(3) 化学计量点： Fe^{3+} , Ce^{3+}

$$\varphi_{\text{eq}} = \varphi^{\theta'}(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) + 0.0592 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = \varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$2\varphi_{\text{eq}} = \varphi^{\theta'}(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) + \varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

化学计量点时， $z_1 = z_2 = 1$, 反应物： $c(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Fe}^{2+})$ 很小且相等

产物： $c(\text{Ce}^{3+}) = c(\text{Fe}^{3+})$ 较大且相等

$$2\varphi_{\text{eq}} = \varphi^{\theta'}(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) + \varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 1.44 + 0.68$$

$$\therefore \varphi_{\text{eq}} = 1.06 \text{ V}$$

(4) 化学计量点后： Ce^{4+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} ; Ce^{4+} 过量 0.1% (20.02ml) :

$$[\text{Ce}^{4+}]' = 0.01 \times 0.02 / (20.00 + 20.02), \quad [\text{Ce}^{3+}]' = 0.01 \times 20.00 / (20.00 + 20.02)$$

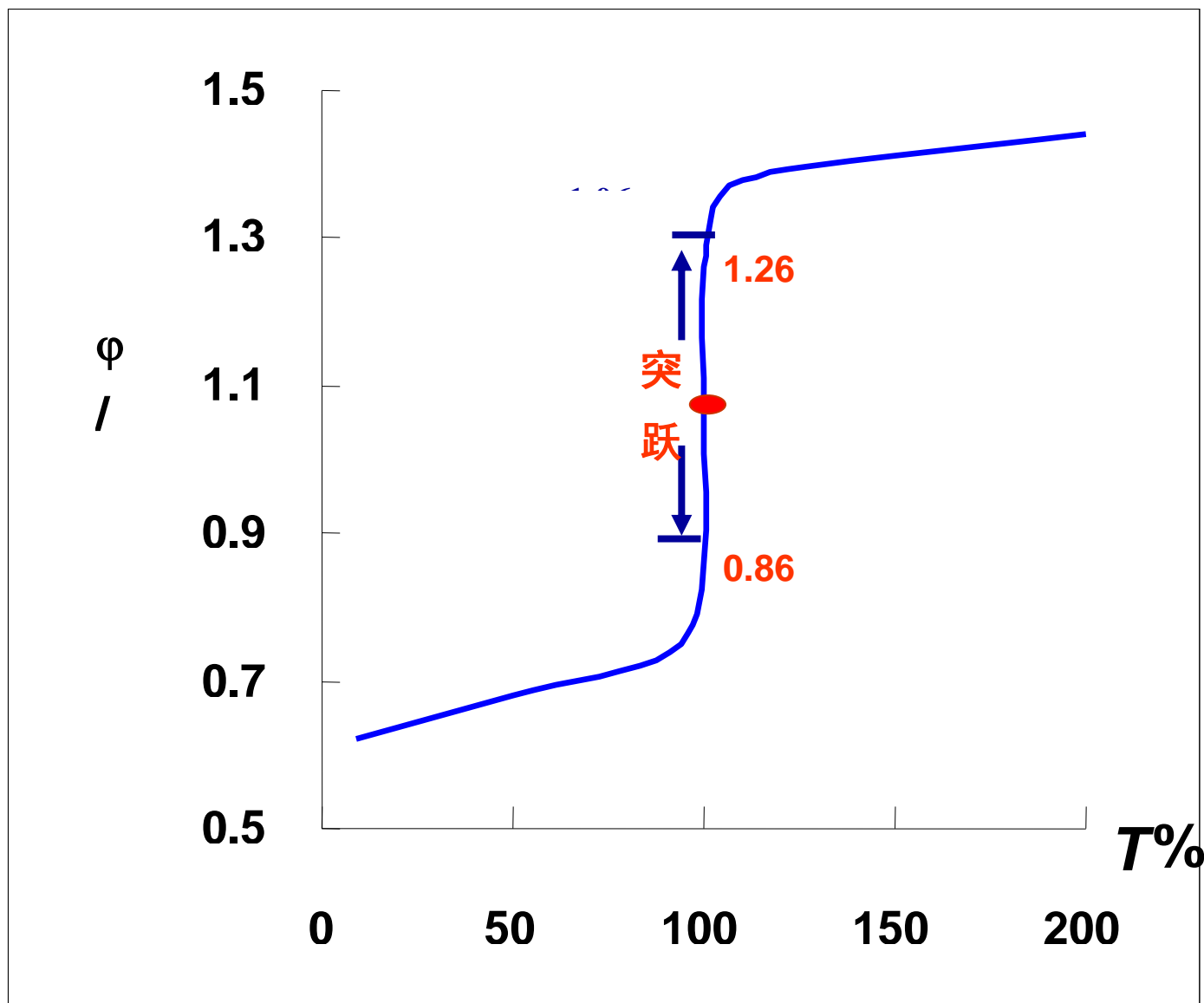
$$\varphi(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = \varphi^{\theta'}(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) + 0.0592 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 1.44 + 0.0592 \lg \frac{0.02}{20.00} = 1.26 \text{ V}$$

二、曲线特点

1. 突跃范围： 0.86~1.26

2. 计量点 pH： 1.06 中间

突跃范围取决于两电对的电子转移数与电势差，与浓度无关



三、影响氧化还原滴定突跃范围的因素

1. 氧化剂和还原剂两电对条件电极电势差值越大，突跃就越大。

$\Delta\varphi^{\theta'} > 0.2V$ ，才有明显突跃；

$0.4V > \Delta\varphi^{\theta'} > 0.2V$ ，可用电位法确定终点；

$\Delta\varphi^{\theta'} > 0.4V$ ，用电位法和指示剂法确定终点；

2. 突跃的大小与 pH 有关，介质不同突跃不同；与氧化剂和还原剂的浓度无关。

四、计量点在突跃范围中的位置

通式：

$$\varphi_{eq} = \frac{z_1\varphi_1^{\theta'} + z_2\varphi_2^{\theta'}}{z_1 + z_2}$$

1. $z_1=z_2$, 对称电对。化学计量点为滴定突跃的中点。

例如: $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ 突跃范围: 0.86~1.26V

2. $z_1 \neq z_2$, 不对称电对。化学计量点偏向转移电子数多的一方。

例如: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

突跃范围: 0.86~1.06V

氧化还原滴定中的指示剂

一. 自身指示剂

标准溶液自身颜色指示滴定终点的物质叫自身指示剂。

例如: 在高锰酸钾法滴定中, 可利用稍过量的高锰酸钾自身的粉红色来指示滴定终点。

100ml 溶液中, 有半滴 $c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 可观察到粉红。

二. 特殊(专属)指示剂

本身无氧化/还原性, 但与氧化剂/还原剂作用生成有色物质指示终点的物质。

例如: 碘法中, 用可溶性淀粉与游离碘生成深蓝色络和物的专属反应来指示终点, 则淀粉为碘法的专属指示剂当 I_2 溶液浓度为 $5 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时即能看到蓝色。

三、氧化还原指示剂(redox indicator)

1、定义

本身有氧化还原性且氧化型和还原型具有不同颜色的物质。

2、变色原理

当反应中没有 H^+ 参加, 则氧化还原指示剂的半反应可用下式表示:

$\text{In}(\text{Ox}) \text{ 色 A} + z\text{e}^- = \text{In}(\text{Red}) \text{ 色 B}$

$$\varphi[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})] = \varphi^\theta[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})] + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{[\text{In}(\text{Ox})]'}{[\text{In}(\text{Red})]'}$$

讨论: 在滴定过程中

$\varphi(\text{液}) > \varphi[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})]$ 时, 以 $\text{In}(\text{Ox})$ 存在, 显 A 色

$\varphi(\text{液}) < \varphi[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})]$ 时, 以 $\text{In}(\text{Red})$ 存在, 显 B 色

3、变色范围

$$\frac{[\text{In}(\text{Ox})]'}{[\text{In}(\text{Red})]'} \begin{cases} \geq 10 \text{ 时, 溶液呈现氧化型的颜色, 此时} \\ \varphi[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})] \geq \varphi^\theta[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})] + \frac{0.0592}{z} \\ \\ \leq 1/10 \text{ 时, 溶液呈现还原型的颜色, 此时} \\ \varphi[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})] \leq \varphi^\theta[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})] - \frac{0.0592}{z} \\ \\ = 1 \text{ 时, 溶液为中间色, 此时} \\ \varphi[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})] = \varphi^\theta[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})] \text{ 理论变色点。} \end{cases}$$

$$\text{指示剂的变色范围: } \varphi[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})] = \varphi^\theta[\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})] \pm \frac{0.0592}{z}$$

4、氧化还原指示剂的选择原则

指示剂的变色点与滴定的等量点应尽量接近或氧化还原指示剂的变色范围全部或部分落在滴定突跃范围之内。

5、常见的氧化还原指示剂

二苯胺磺酸钠

- (1) 氧化型—紫红色
- (2) 还原型—无色
- (3) 变色点 $\phi(\text{In})=0.85\text{V}$, $z=2$ 变色范围 0.82-0.88
- (4) 用处:

例: 二苯胺磺酸钠是以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 时常用的指示剂, 其条件电位为 0.85 伏, 而滴定的突跃范围是: 0.86-1.26, 产生的误差比较大, 故要加入 H_3PO_4 。

加入 H_3PO_4 的目的:

- ①降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对电位值, 使突跃起点降低, 指示剂变色点落入突跃之内; (0.68-1.26 即降下限)
- ②形成 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ 无色, 消除 Fe^{3+} 黄色对滴定终点的干扰。

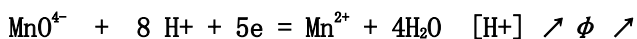
常用氧化还原滴定法

一、高锰酸钾法

1、概述

标液: KMnO_4 , 测: 还原剂, 指示剂: KMnO_4

介质: 强酸性 H_2SO_4



2、优点

- (1) 氧化能力强, 被测物范围广
- (2) KMnO_4 可作为自身指示剂

3、不足

- (1) 非基准物质 (不纯)
- (2) 不稳定 (标准溶液不能长期保存)
- (3) 不宜在 HCl 介质中进行滴定
- (4) 选择性差

4、 KMnO_4 溶液的标定

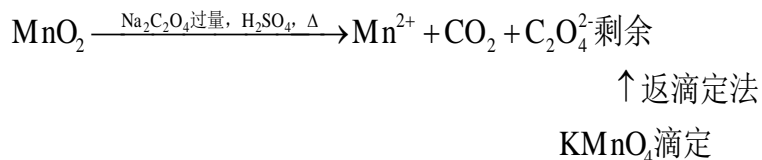
配制: 加热煮沸 \rightarrow 暗处保存 (棕色瓶) \rightarrow 过滤除去 MnO_2 \rightarrow 标定

标定: 基准物有 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 As_2O_3

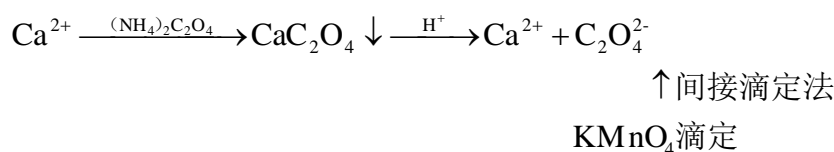
和纯铁丝等。

5、应用

(1) 测软锰矿:



(2) 测 Ca^{2+} :



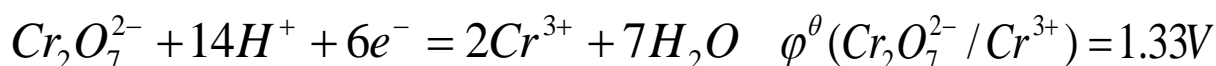
$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

二、重铬酸钾法

1、概述

标液: $K_2Cr_2O_7$, 测: 还原剂, 指示剂: 二苯胺磺酸钠

介质: 强酸性 H_2SO_4 , HCl



$K_2Cr_2O_7$ 溶液发黄色, Cr^{3+} 绿色, 不如 $KMnO_4$ 紫色敏锐, 所以外加指示剂

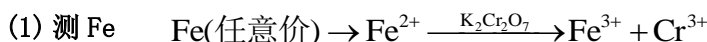
2、优点

- (1) $K_2Cr_2O_7$ 基准物质 (直接配制标液)
- (2) 稳定
- (3) 当 $c(HCl) < 2mol/L$ 时可以在 HCl 介质中进行滴定
- (4) 选择性好 (氧化性比 $KMnO_4$ 弱)

3、不足

- (1) 氧化能力不如高锰酸钾强, 应用范围小。
- (2) 颜色浅滴定时需外加指示剂 (二苯胺磺酸钠)。

4、应用



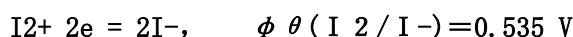
In (OX) 紫红色, In (Red) 无色, 随着 $K_2Cr_2O_7$ 滴加, Φ 增大, 指示剂被氧化终点紫红色+ Cr^{3+} 的绿色 → 蓝紫色



In 在 $K_2Cr_2O_7$ 中所以先是紫红色, 随着 Fe^{2+} 滴加, Φ 下降, 指示剂被还原, 终点指示剂无色+ Cr^{3+} 的绿色 → 终点绿色

三、碘量法

碘量法是基于 I_2 氧化性及 I^- 的还原性所建立起来的氧化还原分析法。



I_2 是较弱的氧化剂, I^- 是中等强度的还原剂,

用 I_2 标准溶液直接滴定还原剂的方法是直接碘法; 利用 I^- 与强氧化剂作用生成定量的 I_2 , 再用还原剂标准溶液与 I_2 反应, 测定氧化剂的方法称为间接碘法 (亦称碘量法)。



1、直接碘法 (碘滴定法)

(1) 概述:

标液 I_2 (弱氧化剂);

被测物: 较强的还原剂: As_2O_3 , $S_2O_3^{2-}$ 等

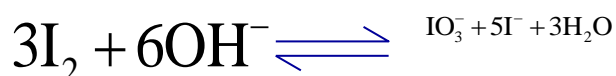
指示剂: 淀粉

终点: 蓝色出现

(2) 注意:

① 测强的还原剂;

② 滴定条件: $pH < 9$ (中性或弱酸条件下滴定)。



碱性条件下歧化

2、间接碘法 (滴定碘法)

(1) 概述

标液: Na₂S₂O₃

被测物: 测氧化剂(置换滴定方式)

指示剂: 淀粉

终点: 蓝色消失

(2) 原理

氧化剂+KI (足量)+H⁺ → I₂ (析出碘的反应)

I₂+2S₂O₃²⁻(标准溶液)=2I⁻+S₄O₆²⁻(滴定碘的反应)

(3) 范围广

测定很多氧化性物质: ClO₃⁻、ClO⁻、CrO₄²⁻、IO₃⁻、BrO₃⁻、AsO₄³⁻、NO₃⁻、Cu²⁺、H₂O₂ 等。

(4) 滴定条件

① 中性或弱酸条件

强酸 { Na₂S₂O₃ 分解: S₂O₃²⁻+H⁺=SO₂↑+S↓+H₂O
I⁻容易氧化: 4I⁻+4H⁺+O₂=I₂+2H₂O

强碱

I₂歧化: 3I₂+6OH⁻=IO₃⁻+5I⁻+3H₂O

副反应: S₂O₃²⁻+4I₂+10OH⁻=2SO₄²⁻↑+8I⁻+5H₂O

② I₂ 挥发

加 I⁻→I₃⁻ (I₂ 非极性→I₃⁻ 极性, 增大 I₂ 的溶解度)

碘瓶 (要求严格)

不加热 (加热易挥发)

③ I⁻被氧化

弱酸

去干扰, 去氧化剂 (Cu²⁺, NO₂⁻等)

避光 (光能催化 I⁻氧化的这个过程)

快滴 (避免接触空气时间长)

碘量法误差主要来源: I₂ 的挥发和 I⁻被氧化

3、淀粉

(1) 新配 (配时间长和 I₂→紫红色物质)

(2) 弱酸性

pH<2 水解 (淀粉水解成糊精遇 I₂→红色物质)

pH>9 I₂ 歧化

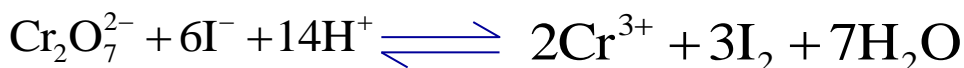
(3) 间接碘量法注意:

临近终点加淀粉否则大量 I₂ 和淀粉生成蓝色物质, 难消退。

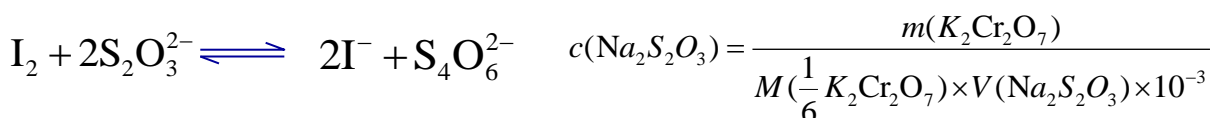
4、标准溶液: Na₂S₂O₃ 和 I₂ 的配制和标定

(1) Na₂S₂O₃ 标准溶液的配制和标定

标定 Na₂S₂O₃ 所用基准物有 K₂Cr₂O₇, KI₃ 等。采用间接碘法标定。在酸性溶液中使 K₂Cr₂O₇ 与 KI 反应, 以淀粉为指示剂, 用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定。



析出的 I₂ 用 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定:



(2) I₂ 标准溶液的配制和标定

可以用升华法制得纯碘，直接配制，但通常不用。一般都用标定方法。

① 用 As₂O₃ 直接标定 (有剧毒)

② 用 Na₂S₂O₃ 标准溶液来标定 (二级标定或间接标定)

配制: I₂ 溶于 KI 浓溶液 → 稀释 → 贮棕色瓶



标定: 基准物 As₂O₃

5. 碘量法的应用——间接碘法测铜

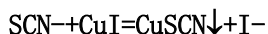
❖ 测定中涉及的反应:



❖ 过量 KI 的作用: 还原剂、沉淀剂、配位剂 (I₃⁻)。

❖ pH 3~4, 防止 Cu²⁺ 水解 (醋酸或硫酸不用 HCl → [CuCl₄]²⁻, 或 NaF → FeF₆³⁻, 防止 Fe³⁺ 氧化 I⁻ → I₂, 使结果偏高)

❖ 防止 I₂ 的吸附, 近终点加淀粉和 KSCN (否则 SCN⁻ 也会还原 Cu²⁺, 使结果偏低)。



$$n(Cu) = n(Na_2S_2O_3) \quad \omega(Cu) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \times V(Na_2S_2O_3) \times 10^{-3} \times M(Cu)}{\text{试样质量}}$$

一、滴定曲线

影响滴定突跃范围的因素

① K_{MY} 一定时，浓度越大，突跃范围越大

② 浓度一定时， K_{MY} 越大，突跃范围越大。所有对 K_{MY} 产生影响的因素如酸效应、配位效应等，也会影响突跃范围的大小。

二、化学计量点 pM' 值的计算

$$pM' = \frac{1}{2}(pC_{M(sp)} + \lg K'_{MY}) \quad \text{式中: } c_{M(sp)} \text{ 表示化学计量点时金属离子的总浓度, 若滴定剂与被滴定物浓度相等 } c_{M(sp)} \text{ 即为金属离子原始浓度的 } \frac{1}{2}$$

三、金属指示剂

(一) 必备条件

1) 指示剂与金属离子形成的配合物与指示剂自身的颜色应有显著的区别

2) 显色反应必须灵敏、快速，并有良好的变色可逆性

3) 配合物 MIn 的稳定性适当，要求 $K'_{MY}/K'_{MIn} \geq 10^2$

4) 金属指示剂要控制 pH，pH 影响指示剂的形体从而直接影响它的颜色

(二) 指示剂的封闭现象和僵化现象

1. **封闭现象**: 滴定达到计量点后，过量的 EDTA 不能夺取 MIn 中的金属离子，In 无法释放出来，因而在计量点附近看不到溶液颜色的变化现象

产生封闭现象有两种情况:

一种情况是由 **被测离子** 引起的， $K'_{MIn} > K'_{MY}$ 。如 EBT 与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 生成的配合物非常稳定，置换反应不能发生。

在直接滴定这些离子时，不能使用 EBT 指示剂。

另一种情况是由 **共存金属离子** 引起的， $K'_{MIn} > K'_{NY}$ 。如在 pH=10 时，以铬黑 T 为指示剂滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量时，

若含有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 会封闭 EBT。解决的办法是加入掩蔽剂，使干扰离子生成更稳定的配合物，从而不再与指示剂作用。可加三乙醇胺掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ，加 KCN 掩蔽 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 。

2. **僵化现象**: 有些金属-指示剂配合物难溶于水，使得滴定剂与金属-指示剂络合物置换反应缓慢，终点拖长，这种现象称为指示剂的僵化。解决的办法是加入有机溶剂或加热，以增大其溶解度，加快反应。

(三) 指示剂颜色转变点 pM_t 的计算

(计算) 对于 M 与 In 的反应，只考虑 In 的酸效应，其它副反应忽略

$$\text{平衡时} \quad K'_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In]} = \frac{[MIn]}{[M]\alpha_{In(H)}[In]} = \frac{K_{MIn}}{\alpha_{In(H)}}$$

$$\lg K'_{MIn} = pM + \lg \frac{[MIn]}{[In]} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)}$$

当 $[MIn] = [In]$ 时， $\lg \frac{[MIn]}{[In]} = 0$ 滴定达到了指示剂的变色点，这点的 pM 用 pM_t 表示

$$pM_t = \lg K'_{MIn} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)}$$

滴定终点时 $pM_{ep} \approx pM_t$

(四) 常用的金属指示剂

表 6-3 常用金属指示剂

指示剂	pH 范围	颜色变化 In MIn	直接滴定离子	封闭离子	掩蔽剂
铬黑 T (EBT)	7~10	红 蓝	Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、稀土	Co^{2+} 、 Ni^{2+} Fe^{3+}	NH_4F

第三节 滴定条件的选择

一、配位滴定的终点误差

$$TE = \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{C_{M(sp)}} \times 100\% \Rightarrow TE = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{C_{M(sp)} K'_{MY}}} \times 100\%$$

终点误差取决于 K'_{MY} ， C_M^{sp} 和 $\Delta pM'$ ， K'_{MY} 增大， C_M^{sp} 增大， $TE\%$ 减小；

$\Delta pM'$ 增大， $TE\%$ 增大

二、酸度的选择和控制

1. 单一金属离子滴定的最高酸度

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} \geq 8$$

我们把 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} = 8$ 时，溶液的 pH 值称为单一金属滴定的最高酸度（最低 PH ）。

最高酸度可根据 $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - 8$ ，先计算 $\lg \alpha_{Y(H)}$ ，再查表或 酸效应曲线即可求得对应得 PH

2. 单一金属离子滴定的最低酸度

我们把金属离子发生水解时溶液的 pH 值称为单一金属离子滴定的最低酸度（最高 pH ）。

由 $K_{sp} = [M][OH]^n$ 得 $[OH] = \sqrt[n]{K_{sp}/[M]}$ 从 $pOH + pH = 14$ 可求得最低酸度

注：最高酸度和最低酸度就构成了单一金属离子 M 滴定的适宜酸度范围，滴定必须在该范围内进行。

3. 单一金属离子滴定的最佳酸度

我们选择指示剂时希望 pM_t （即 pM_{ep} ）与 pM_{sp} 尽可能接近，终点误差最小，这时的酸度称为最佳酸度。

三、配位滴定的选择性

（一）选择性滴定 M 的条件

设溶液中有 M 和 N 两种金属离子共存，只考虑共存离子效应，忽略其它副反应，则计量点时

把 $\Delta pH = 0.2$ ， $TE \leq 0.3\%$ 代入林邦公式，得 $C_M^{sp} K'_{MY} \geq 10^5$

选择性滴定 M 的条件是 $\frac{C_M^{sp} K'_{MY}}{1 + K_{NY}[N]} \geq 10^5$ ，即 $\Delta \lg CK = \lg C_M^{sp} K_{MY} - \lg C_N^{sp} K_{NY} \geq 5$

（二）提高配位滴定选择性的途径

1. 控制溶液酸度：当 $\Delta \lg CK \geq 5$ 时，可通过控制溶液的酸度，实现 M 的选择性准确滴定

2. 使用掩蔽剂

① 配位掩蔽法：例：EDTA \rightarrow Ca^{2+} ， Mg^{2+} ，加入三乙醇胺掩蔽 Fe^{2+} 和 Al^{3+}

② 沉淀掩蔽法：例： Ca^{2+} ， Mg^{2+} 时共存溶液，加入 $NaOH$ 溶液，使 $pH > 12$ ，

$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$, 从而消除 Mg^{2+} 干扰

③氧化还原掩蔽法: 例: EDTA 测 Bi^{3+} , Fe^{3+} 等, 加入抗坏血酸将 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

第四节 应用与示例

一、标准溶液的配制与标定

(一) EDTA 标准溶液的配制与标定

- EDTA 标准溶液 (0.05mol/L) 的配制: 取 EDTA 二钠盐 19g, 溶于约 300ml 温蒸馏水中, 冷却后稀释至 1L, 摇匀即得。
- 常用基准物 ZnO 、 Zn 粒、 CaCO_3 等标定 EDTA, 用 EBT 或 XO 作指示剂。
- 步骤: 取于约 800℃ 灼烧至恒重的基准氧化锌 0.12g, 精密称定, 加稀盐酸 3ml 使溶解, 加水 25ml, 加 0.025% 甲基红的乙醇溶液 1 滴, 滴加氨试液至溶液显微黄色, 加水 25ml 与氨-氯化铵缓冲液 (pH10.0) 10ml, 再加铬黑 T 指示剂少量, 用本液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色, 并将滴定的结果用空白试验校正。

(二) 锌标准溶液的配制与标定

锌标准溶液 (0.05mol/L) 的配制:

方法一: 取硫酸锌约 15g, 加稀盐酸 10ml 与适量蒸馏水, 稀释到 1L, 摇匀即得。

方法二: 取纯锌粒 3.269g, 加蒸馏水 5ml 及盐酸 10ml, 置水浴上温热使溶解, 俟冷, 转移至 1L 容量瓶中, 加水至刻度, 即得。

用 0.05mol/L 的 EDTA 标准溶液标定

二、滴定方式

1. 直接滴定法

用 EDTA 标准溶液直接滴定被测金属离子。 例如 MgSO_4 的含量测定: $\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{MgY}^{2-}$

2. 返滴定法: 在试液中先加入已知量过量的 EDTA 标准溶液, 用另一种金属盐类的标准溶液滴定过量的 EDTA

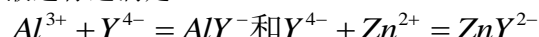
返滴定法主要用于下列情况:

- ①缺乏符合要求的指示剂, 或者被测离子对指示剂有封闭作用;
- ②被测离子与 EDTA 的络合速度很慢;
- ③被测离子发生水解等副反应, 影响测定。

例如 Al^{3+} 的测定, 由于存在下列问题, 不宜采用直接滴定法。

- ① Al^{3+} 对二甲酚橙等指示剂有封闭作用。
- ② Al^{3+} 与 EDTA 络合缓慢,
- ③在酸度不高时, Al^{3+} 水解生成一系列羟基配合物,

注: 为了避免发生上述问题, 可采用返滴定法。为此, 可先加入一定量过量的 EDTA 标准溶液, 在 $\text{pH} \approx 3.5$ 时, 煮沸溶液。由于此时酸度较大 ($\text{pH} < 4.1$), 故不会发生水解; 又因 EDTA 过量较多, 故能使 Al^{3+} 与 EDTA 配位完全。反应完全后, 调节溶液 pH 至 5~6 (此时 AlY 稳定, 也不会重新水解), 加入二甲酚橙, 用 Zn^{2+} 标准溶液进行返滴定。



3. 置换滴定法: 利用置换反应, 置换出等物质的量的另一金属离子, 或置换出 EDTA, 然后滴定, 这就是置换滴定法。置换滴定法的方式灵活多样。

(1) 置换出金属离子

被测离子 M 与 EDTA 反应不完全或所形成的络合物不稳定。可让 M 置换出另一络合物 (如 NL) 中等物质的量的 N, 用 EDTA 滴定 N, 即可求得 M 的含量。

(2) 置换出 EDTA

将被测离子 M 与干扰离子全部用 EDTA 络合, 加入选择性高的络合剂 L 以夺取 M, 并释放出 EDTA, 用金属盐类标准溶液滴定释放出来的 EDTA, 即可测得 M 的含量。

4. 间接滴定法: 有些金属离子和非金属离子不与 EDTA 络合或生成的络合物不稳定, 这时可以采用间接滴定法。(间接滴定法手续较烦琐, 引入误差的机会较多, 故不是一种理想的方法。)

第六章 氧化还原滴定法 - 章节小结

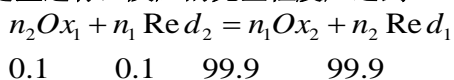
1. 基本概念 条件电位 $\Phi^{\ominus'}$ 、自动催化反应、自身指示剂、外指示剂。

2. 基本理论

(1) 影响条件电位的因素：盐效应，生成沉淀，生成配合物，酸效应。

(2) 氧化还原反应进行的程度：条件平衡常数 K' 越大，反应向右进行得越完全。满足 $\lg K' \geq 3(n_1+n_2)$ 或 $\Delta \phi^{\ominus'} \geq 0.059 \times 3(n_1+n_2)/n_1n_2$ 的氧化还原反应才可用于滴定分析。一般来说，只需 $\Delta \phi^{\ominus'}$ 大于 0.3V~0.4V，均可满足滴定分析的要求。**判断反应能否定量进行**

要使反应定量进行，反应的完全程度应达到 99.9% 以上。



当 $n_1 = n_2$ 时，

$$\lg K' = \lg \frac{C_{R e d_1} C_{O x_2}}{C_{O x_1} C_{R e d_2}} = \lg \frac{99.9 \times 99.9}{0.1 \times 0.1} \approx 6$$

即 $\lg K' \geq 6$ 时，反应能定量进行。

当 $n_1 \neq n_2$ 且互质时，

$$\lg K' = \lg \frac{C_{R e d_1}^{n_2} C_{O x_2}^{n_1}}{C_{O x_1}^{n_2} C_{R e d_2}^{n_1}} = \lg \frac{99.9^{n_2} \times 99.9^{n_1}}{0.1^{n_2} \times 0.1^{n_1}} \approx 3(n_1 + n_2)$$

即 $\lg K' \geq 3(n_1 + n_2)$ 时，反应能定量进行。

对不同类型的氧化还原反应，能定量进行所要求的 $\lg K'$ 是不相同的。

也可用 $\Delta \phi^{\ominus'}$ 的大小判断反应能否定量进行。

$$\Delta \phi^{\ominus'} \geq \frac{0.059 \lg K'}{P}$$

注：一般而言，不论什么类型的氧化还原反应，只要 $\Delta \phi^{\ominus'} \geq 0.35V$ ，都能定量进行，可以满足滴定分析的要求。若 $\Delta \phi^{\ominus'} = 0.35V$ ，则应考虑反应类型 n_1 例 $n_2 = 2$ 时， $\lg K' = 9, P = 2, \Delta \phi^{\ominus'} \geq 0.27V$ 可以定量进行。

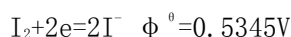
(3) 氧化还原滴定曲线计算及影响滴定突跃范围的因素：化学计量点前一般用被测物电对计算；化学计量点后利用滴定液电对计算；化学计量点时电位值计算公式：

$$\phi_{sp} = \frac{n_1 \phi_1^{\ominus'} + n_2 \phi_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2}$$

滴定突跃范围及影响因素： $\Delta \phi^{\ominus'}$ 越大，突跃范围较大。氧化还原滴定电位突跃范围由下式计算：

$$\phi_2^{\ominus'} + \frac{0.059 \times 3}{n_2} (V) - \phi_1^{\ominus'} - \frac{0.059 \times 3}{n_1} (V)$$

(4) 碘量法：

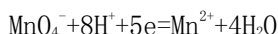


直接碘量法以 I_2 为标准溶液，在酸性、中性、弱碱性溶液中测定还原性物质，滴定前加入淀粉指示剂，以蓝色出现为终点。

间接碘量法以 $Na_2S_2O_3$ 为标准溶液，在中性或弱酸性溶液中滴定 I_2 ，滴定反应为： $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$ ，其中 I^- 是由氧化剂与 I^- 反应定量置换而来，称置换碘量法；若 I_2 是还原性物质与定量过量 I_2 标准溶液反应后剩余的，则称剩余碘量法或回滴法。间接碘量法应在近终点时加入淀粉指示剂，以蓝色褪去为终点。该法应特别注意 I_2 的挥发及 I^- 的氧化。

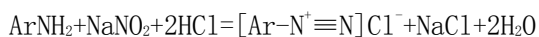
掌握 I_2 及 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液配制、标定及相关计算。

(5) 高锰酸钾法：



$KMnO_4$ 为标准溶液，自身指示剂，宜在 1mol/L~2mol/L 的 H_2SO_4 酸性中测还原性物质。掌握用草酸钠作基准物标定 $KMnO_4$ 标准溶液的反应、条件和注意事项。

(6) 重氮化法：



$NaNO_2$ 为标准溶液，在 1mol/L 的 HCl 酸性溶液中，用快速滴定法测芳伯胺类化合物，外指示剂 (KI-淀粉)

法或永停滴定法指示终点。

第七章 沉淀滴定法和重量分析法 - 章节小结

沉淀滴定法和重量分析法是以沉淀平衡为基础的分析方法。沉淀的完全，沉淀的纯净及选择合适的方法确定滴定终点是沉淀滴定法和重量分析法准确定量测定的关键。

(一) 沉淀滴定法

铬酸钾指示剂法是用 $K_2Cr_2O_4$ 作指示剂，在中性或弱碱性溶液中，用 $AgNO_3$ 标准溶液直接滴定 Cl^- （或 Br^- ）。根据分步沉淀的原理，首先是生成 $AgCl$ 沉淀，随着 $AgNO_3$ 不断加入，溶液中 Cl^- 浓度越来越少， Ag^+ 浓度则相应地增大，砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀的出现指示滴定终点。

应注意以下几点：（1）必须控制 $K_2Cr_2O_4$ 的浓度。实验证明， $K_2Cr_2O_4$ 浓度以 $5 \times 10^{-3} mol/L$ 左右为宜。（2）适宜 pH 范围是 6.5~10.5。（3）含有能与 CrO_4^{2-} 或 Ag^+ 发生反应离子均干扰滴定，应预先分离。（4）只能测 Cl^- 、 Br^- 和 CN^- ，不能测定 I^- 和 SCN^- 。

铁铵钒指示剂法是以 $KSCN$ 或 NH_4SCN 为滴定剂，终点形成红色 $FeSCN^{2+}$ 指示终点的方法。分为直接滴定法和返滴定法两种：（1）直接滴定法是以 NH_4SCN （或 $KSCN$ ）为滴定剂，在 HNO_3 酸性条件下，直接测定 Ag^+ 。（2）返滴定法是在含有卤素离子的 HNO_3 溶液中，加入一定量过量的 $AgNO_3$ ，用 NH_4SCN 标准溶液返滴定过量的 $AgNO_3$ 。用返滴定法测定 Cl^- 时，为防止 $AgCl$ 沉淀转化，需在用 NH_4SCN 标准溶液滴定前，加入硝基苯等防止 $AgCl$ 沉淀转化。

吸附指示剂法是以吸附剂指示终点的银量法。为了使终点颜色变化明显，要注意以下几点：（1）沉淀需保持胶体状态。（2）溶液的酸度必须有利于指示剂的呈色离子存在。（3）滴定中应当避免强光照射。（4）胶体颗粒对指示剂的吸附能力应略小于对被测离子的吸附能力。

莫尔法、佛尔哈德法和法扬司法的测定原理及应用见下表 7-1。常用的吸附指示剂及其适用范围和条件列于表 7-2。

表 7-1 莫尔法、佛尔哈德法和法扬司法的测定原理及应用

	莫尔法	佛尔哈德法	法扬司法
指示剂	$K_2Cr_2O_4$	Fe^{3+}	吸附指示剂
滴定剂	$AgNO_3$	NH_4SCN 或 $KSCN$	Cl^- 或 $AgNO_3$
滴定反应	$2Ag^+ + Cl^- = AgCl$	$SCN^- + Ag^+ = AgSCN$	$Cl^- + Ag^+ = AgCl$
终点指示反应	$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2Cr_2O_4$ （砖红色）	$SCN^- + Fe^{3+} = FeSCN^{2+}$ （红色）	$AgCl \cdot Ag^+ + Fin^- = AgCl \cdot Ag^+ \cdot Fin^-$ （粉红色）
滴定条件	(1) pH=6.5~10.5 (2) 5% K_2CrO_4 1ml (3) 剧烈摇荡 (4) 除去干扰	(1) 0.1~1mol/L HNO_3 介质 (2) 测 Cl^- 时加入硝基苯或高浓度的 Fe^{3+} (3) 测 I^- 时要先加 $AgNO_3$ 后加 Fe^{3+}	(1) pH 与指示剂的 K_a 有关，使其以 Fin^- 型体存在 (2) 加入糊精 (3) 避光 (4) F^- 指示剂 $< F^-$ 离子
测定对象	Cl^- 、 CN^- 、 Br^-	直接滴定法测 Ag^+ ；返滴定法测 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} 等	Cl^- 、 Br^- 、 SCN^- 、 SO_4^{2-} 和 Ag^+ 等

表 7-2 常用的吸附指示剂

指示剂名称	待测离子	滴定剂	适用的 pH 范围
荧光黄	Cl^-	Ag^+	pH7~10 (常用 7~8)
二氯荧光黄	Cl^-	Ag^+	pH4~10 (常用 5~8)
曙红	Br^- 、 I^- 、 SCN^-	Ag^+	pH2~10 (常用 3~8)
甲基紫	SO_4^{2-} 、 Ag^+	Ba^{2+} 、 Cl^-	pH1.5~3.5
橙黄素IV	Cl^- 、 I^- 混合液及生物碱盐类	Ag^+	微酸性
氨基苯磺酸			
溴酚蓝			
二甲基二碘荧光黄	I^-	Ag^+	中性

(二) 沉淀重量分析法

1. 对沉淀形式和称量形式的要求

对沉淀形式的要求：①沉淀完全且溶解度小；②沉淀的纯度高；③沉淀便于洗涤和过滤；④易于转化为称量形式。

对称量形式的要求：①化学组成确定；②化学性质稳定；③摩尔质量大。

2. 沉淀的形成

沉淀的形成一般经过晶核形成和晶核长大两个过程。晶核的形成有两种，一种是均相成核，一种是异相成核。晶核长大形成沉淀颗粒，沉淀颗粒大小由聚集速度和定向速度的相对大小决定。如果聚集速度大于定向速度，则生成的晶核数较多，来不及排列成晶格，就会得到无定形沉淀；如果定向速度大于聚集速度，则构晶离子在自己的晶格上有足够的时间进行晶格排列，就会得到晶形沉淀。

沉淀的制备

1、沉淀形式和称量形式

- 被测组分与试样溶液分离时，生成沉淀的化学组成称为沉淀形式；
- 沉淀形式经过处理，供最后称量的物质的化学组成称为称量形式。

2. 沉淀法对沉淀形式的要求

- (1) 溶解度小（溶解损失不超过 0.2mg）；(2) 易过滤和洗涤（沉淀颗粒粗大，比较紧密）
- (3) 纯净；(4) 易转化成称量形式

3. 沉淀法对称量形式的要求

- (1) 确定的化学组成（确定计量关系）；(2) 较大的摩尔质量（减小称量的相对误差）
- (3) 性质稳定（不受空气中的 H_2O 、 O_2 和 CO_2 的影响）

(三) 沉淀的过滤、洗涤、烘干与灼烧

1. 过滤：将沉淀与母液中其它组分分离

滤器：玻璃砂芯坩埚、漏斗 滤纸：无灰滤纸 过滤方法：倾泻法

2. 洗涤：洗去杂质和母液

选择洗涤液原则：

- 溶解度小的晶形沉淀→蒸馏水
- 溶解度较大的晶形沉淀→沉淀剂稀溶液
- 易发生胶溶的无定形沉淀→易挥发性电解质稀溶液，如稀 HNO_3 、 NH_4Cl 等

洗涤方法：少量多次

3. 干燥或灼烧：除去沉淀中吸留水分和其它挥发性物质，将沉淀形式定量转变为称量形式

（干燥温度一般在 150 度以下，烘箱中进行；灼烧温度一般在 800 度以上，马弗炉中进行，反复干燥或灼烧，直到恒重为止。）

3. 沉淀的溶解度及其影响因素

沉淀的溶解损失是沉淀重量法误差的重要来源之一。若沉淀溶解损失小于分析天平的称量误差，就不影响

测定的准确度。实际上,相当多的沉淀在纯水中的溶解度都大于此值。但若控制好沉淀条件,就可以降低溶解损失,使其达到上述要求。为此,必须了解沉淀的溶解度及其影响因素。

(1) 沉淀的溶解度

MA 型难溶化合物的溶解度: $S = [M^+] = [A^-] = \sqrt{K_{sp}}$

$M_m A_n$ 型难溶化合物的溶解度: $S = \frac{[M^{n+}]}{m} = \frac{[A^{m-}]}{n} = \frac{m+n}{m^m n^n} \sqrt[m+n]{K_{sp}}$

考虑难溶化合物 MA 或 $M_m A_n$ 的构晶离子 M 和 A 存在副反应的情况,引入相应的副反应系数 α_M 和 α_A 。

MA 型难溶化合物的溶解度:

$S = [M'] = [A'] = \sqrt{K'_{sp}}$ 其中 $K'_{sp} = K_{sp} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_A$

$M_m A_n$ 型难溶化合物的溶解度:

$S = \frac{[M^{n'}]}{m} = \frac{[A^{m'}]}{n} = \frac{m+n}{m^m n^n} \sqrt[m+n]{K'_{sp}}$ 其中 $K'_{sp} = K_{sp} \cdot \alpha_M^m \cdot \alpha_A^n$

(2) 影响沉淀溶解度的因素

①同离子效应。当沉淀反应达到平衡后,增加某一构晶离子的浓度使沉淀溶解度降低。在重量分析中,常加入过量的沉淀剂,利用同离子效应使沉淀完全。

②酸效应。当沉淀反应达到平衡后,增加溶液的酸度可使难溶盐溶解度增大的现象。主要是对弱酸、多元酸或难溶酸离解平衡的影响。

③配位效应。溶液中存在能与构晶离子生成可溶性配合物的配位剂,使沉淀的溶解度增大的现象。

④盐效应。是沉淀溶解度随着溶液中的电解质浓度的增大而增大的现象。此外,温度、介质、水解作用、胶溶作用、晶体结构和颗粒大小等也对溶解度有影响。

4. 沉淀的玷污及其影响沉淀纯度的因素

(1) 沉淀的玷污 ①共沉淀,即当沉淀从溶液中析出时,溶液中某些可溶性杂质也夹杂在沉淀中沉下来,混杂于沉淀中的现象。共沉淀包括表面吸附,形成混晶或固溶体,包埋或吸留。②后沉淀,是在沉淀析出后,溶液中原来不能析出沉淀的组分,也在沉淀表面逐渐沉积出来的现象。

(2) 影响沉淀纯度的因素 ①与构晶离子生成溶解度小、带电荷多、浓度大、离子半径相近的杂质离子,容易产生吸附。②沉淀的总表面积越大,温度越低,吸附杂质质量越多。③晶面缺陷和晶面生长的各向不均性等均可影响沉淀纯度。

(3) 提高沉淀纯度的措施 ①用有效方法洗涤沉淀。②晶型沉淀可进行陈化或重结晶。③加入配位剂。④改用其他沉淀剂。⑤如有后沉淀,可缩短沉淀和母液共置的时间。

5. 沉淀条件的选择

(1) 晶形沉淀的条件:在不断搅拌下,缓慢地将沉淀剂滴加到稀且热的被测组分溶液中,并进行陈化。即:稀、热、慢、搅、陈、均。

①在稀溶液中进行,降低 Q 值,降低杂质浓度

②在热溶液中进行,增大溶解度,减少杂质吸附

③充分搅拌下慢慢滴加沉淀剂,防止局部过饱和

④陈化:当沉淀完全析出后,让初生的沉淀与母液一起放置一段时间的这一过程

(陈化时间:室温下,几小时到十几小时。时间过长,后沉淀加重。)

(2) 无定形沉淀的条件:在不断搅拌下,快速将沉淀剂加到浓、热且加有大量电解质的被测组分溶液中,不需陈化。即:浓、热、快、搅、加入电解质、不陈化

6. 分析结果的计算

多数情况下需要将称得的称量形式的质量换算成被测组分的质量。被测组分的摩尔质量与称量形式的摩尔质量之比是常数,称为换算因数或重量分析因数,常以 F 表示。

$$w\% = \frac{m \times F}{m_s} \times 100$$

五、沉淀法中分析结果的计算

- 被测组分 % = $\frac{\text{被测形式的质量}}{\text{试样的质量}} \times 100\%$
1. 称量形式与被测组分形式一样
 2. 称量形式与被测组分形式不一样

$$\text{被测组分 \%} = \frac{\text{称量形式的质量} \times F}{\text{试样的质量}} \times 100\% \quad \text{换算因数 } F = \frac{a \times \text{被测组分的摩尔质量}}{b \times \text{称量形式的摩尔质量}}$$

上式中 a 和 b 是为了使分子分母中所含待测组分的原子数或分子数相等而乘以的系数。

由称得的称量形式的质量 m，试样的质量 m_s 及换算因数 F，即可求得被测组分的百分质量分数。

换算因数的含义是：单位质量的称量形式相当于多少质量的被测组分。

第八章 电位法和永停滴定法

电化学分析法分类：

- 电解法：电重量法、库伦法、库伦滴定法
- 电导法：直接电导法、电导滴定法
- 电位法：直接电位法、电位滴定法
- 伏安法：极谱法、溶出伏安法、电流滴定法（包括永停滴定法）

第一节 电位法的基本原理

一、化学电池

1、**化学电池的组成**：由两个电极插入适当电解质溶液中组成，可分为原电池和电解池。

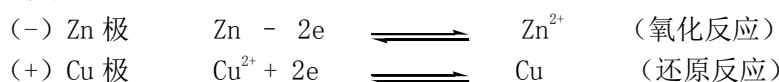
原电池：电极反应可自发进行并向外输送电流，是一种将化学能转变为电能的装置。

电解池：电极反应不能自发进行，必须外加电压方可进行，是一种将电能转变为化学能的装置。

例：铜-锌原电池：

原电池的表示：(-) Zn | Zn²⁺(1mol/L) || Cu²⁺(1mol/L) | Cu (+)

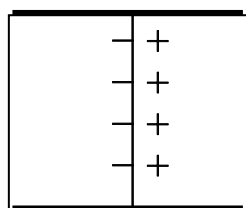
电极反应



电池反应



2. 几个基本概念



双电层

相界电位：

在两个不同物相接触的界面上，由于带电质点的迁移而形成双电层，该双电层间的电位差称为相界电位。

液接电位：

两个组成或浓度不同的电解质溶液相接触的界面间，由带电离子的扩散迁移形成双电层，该双电层间电位差称为液接电位

可使用盐桥，减小或消除液接电位。

二、指示电极和参比电极

(一) **指示电极**：电极电位随电解质溶液的浓度或活度变化而改变的电极

基本要求：①符合 Nernst 响应；②响应速度快、重现性好；③结构简单、耐用。

指示电极的类型：

1. **金属基电极**：以金属为基体，基于电子的转移而产生电极电位。

(1) **金属-金属离子电极（第一类电极）**：

由金属插在该金属离子的溶液中组成；例：Ag | Ag⁺ Ag⁺ + e⁻ → Ag

(2) **金属-金属难溶盐电极（第二类电极）**：

由表面涂布同一种金属难溶盐的金属插入该难溶盐的溶液中组成

例: $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- \quad \text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

(3) pM 汞电极 (第三类电极)

金属汞浸入含有少量 Hg^{2+} -EDTA 配合物及被测金属离子的溶液中所组成。

例如, $\text{Hg} | \text{HgY}^{2-}, \text{CaY}^{2-}, \text{Ca}^{2+}$

该电极体系涉及三步反应:

① $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$; ② $\text{Hg}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{HgY}^{2-}$; ③ $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{CaY}^{2-}$

(4) 惰性金属电极 (零类电极)

有惰性金属插入到含有某氧化还原电对的溶液中所组成

例: $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \quad \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

(5) 膜电极 (离子选择性电极)

以固 (液) 体膜为传感体, 电极电位的产生是基于离子的交换和扩散。由于膜电极对被测特定离子有很高的选择性响应, 常称为离子选择性电极。

(二) 参比电极: 电极电位基本不变, 不受溶液组成变化的影响

基本要求: ① 电极电位稳定, 可逆性好; ② 重现性好; ③ 装置简单、耐用。

常见的参比电极有:

1. 标准氢电极 (SHE)

电极组成 $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ 标准大气压}), \text{H}^+ (1 \text{ mol/L})$

电极反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

电极电位 $\varphi = \varphi_{\text{SHE}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2}}$

2. 饱和甘汞电极 (SCE)

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

电极组成 $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl} (\text{sat.})$

$\varphi = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - 0.059 \lg C_{\text{Cl}^-}$

在一定温度下, 内充 KCl 溶液浓度不变时, 电极电位稳定不变。25 度时, SCE 的电位是 0.2412V。

3. 银 - 氯化银电极 (SSE)

电极组成 $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl} (\text{a})$ 电极反应 $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$\varphi = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0.059 \lg C_{\text{Cl}^-}$

在温度为 25 度、内充 KCl 浓度为 0.1 mol/L 时, 电位是 0.288V。

三、原电池电动势的测量

单个电极的电位是无法测定的, 必须将指示电极和参比电极插入试液中组成测量原电池, 通过测量原电池的电动势得到指示电极的相对电极电位。

电池电动势 (EMF 或 E) 可表示为: $E = \varphi_+ - \varphi_- + \varphi_j - I \cdot r \approx \varphi_+ - \varphi_-$

$= K \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg C$

第二节 直接电位法

一、溶液 pH 值的测定

目前最常用的指示电极是 PH 玻璃电极, 参比电极为饱和甘汞电极

(一) PH 玻璃电极

1. 电极构造: 球状玻璃膜含 Na_2O 、 CaO 和 SiO_2 , 厚度约 0.1mm。这种膜主要是硅酸钠晶格组成。

2. 响应机理:

膜电位的产生过程:

① 干玻璃膜吸水形成水化胶层: 玻璃膜内、外表面与水溶液接触时, 吸水形成水化凝层 (厚度约 10^{-4} mm), 晶格膨胀松动, 有利于 H^+ 的交换和扩散。

② 水化胶层中的 Na^+ 与溶液中的 H^+ 发生交换: $\text{H}^+ + \text{Na}^+ \text{Gl}^- = \text{Na}^+ + \text{H}^+ \text{Gl}^-$ 平衡后, 内、外水化胶层中的 H^+

活度分别为 a_2' 和 a_1' 。

③ 水化胶层中的 H^+ 与溶液中的 H^+ 由于浓差发生扩散

玻璃膜内、外相界电位为： $\varphi_{\text{内}} = K_2 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_2}{a_1}$ 和 $\varphi_{\text{外}} = K_1 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_1}{a_2}$

式中： K_1 、 K_2 分别是与玻璃膜内、外表层材料结构相关的常数。 a_1' 、 a_2' 分别为膜外表面和膜内表面水凝胶层中 H^+ 活度。 a_1 、 a_2 分别为膜外和膜内溶液中 H^+ 活度

$$\varphi_{\text{膜}} = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}} = K_1 - K_2 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_1 a_2'}{a_1' a_2}$$

如果 $K_1 = K_2$, $a_1' = a_2'$, 则 $\varphi_{\text{膜}} = \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_1}{a_2} = K' + \frac{2.303RT}{F} \lg a_1$ (a_2 为定值)

PH 玻璃电极膜电位的产生在于 H^+ 的交换和扩散。

$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_{\text{膜}} = K + \frac{2.303RT}{F} \lg a_1 = K - \frac{2.303RT}{F} pH$$

式中： $K = \varphi_{\text{内参}} - \frac{2.303RT}{F} \lg a_2$ 称为电极常数。

3. 电极性能

(1) **转换系数**：溶液 pH 变化一个单位引起玻璃电极电位的变化值称为转化系数（或电极斜率），用 S 表示。

(2) **酸差和碱差** $S = -\frac{\Delta \varphi}{\Delta pH}$

普通 pH 钠玻璃电极，在 pH1~9 的范围内， Φ 与 pH 呈线性关系。

当溶液 pH > 9 时，pH 测 < pH 真，产生负误差，称为碱差（钠差）。

当溶液 pH < 1 时，pH 测 > pH 真，产生正误差，称为酸差。

(3) **不对称电位**

当 $a_1 = a_2$ ，膜电位应为 0，但实际仍有几个至十几个 mv，这个电位称为不对称电位。这是因为制造工艺、机械或化学腐蚀等原因，使玻璃电极内、外膜并不完全相同， $K_1 \neq K_2$ ，

$a_1' \neq a_2'$ 。干玻璃电极的不对称电位较大且不稳定，使用前必须在水中充分浸泡（至少 24 小时）

(二) 测量原理和方法

1. 原理

(-) 玻璃电极 | 待测溶液 ($[H^+] \times \text{mol/L}$) || 饱和甘汞电极 (+)

$$1. E = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{SCE}} - (K - \frac{2.303RT}{F} pH) = K' + \frac{2.303RT}{F} pH$$

$$2. \text{方法} \quad E_s = K' + \frac{2.303RT}{F} pH_s \quad (1)$$

$$E_x = K' + \frac{2.303RT}{F} pH_x \quad (2)$$

(2) - (1) 得

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F} = pH_s + \frac{E_x - E_s}{0.059} (25^\circ C)$$

3. 注意事项

- (1) 在玻璃电极的适用 pH 范围内测定
- (2) 定位缓冲液的 pHs 值应与待测溶液的 pHx 值尽可能接近，相差不应超过 3 个 pH 单位
- (3) 标准缓冲溶液与待测溶液的温度必须相同；
- (4) 电极浸入溶液后需有足够的平衡时间方可读数
- (5) 不宜在 F⁻ 含量高的溶液测定
- (6) 在 pH 精密测量中常采用两点校正法

二、离子选择电极 (ISE)：ISE 是一种对溶液中特定离子（阴、阳离子）有选择性响应能力的电极。

(一) 离子选择电极基本结构及响应机理

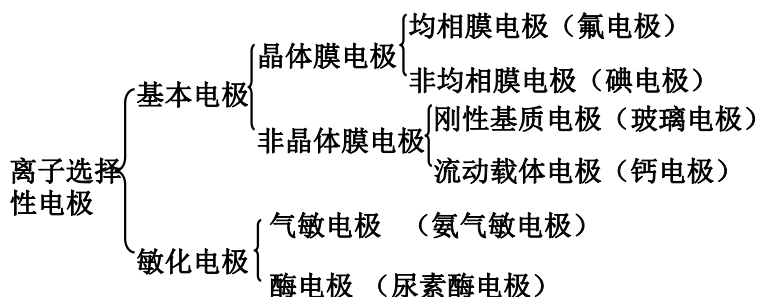
1. **基本构造**：电极膜、电极管、支持体、内参比电极和内参比溶液 (填空题)

2. **响应机理**：电极膜浸入外部溶液时，膜内外有选择响应的离子，通过交换和扩散作用在膜两侧建立电位差，达平衡后即形成稳定的膜电位即电极电位。电极电位与响应离子的活度关系符合 Nernst 方程式。

$$\varphi_{\text{ISE}} = K \pm \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg a_i = K' \pm \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg C_i$$

有些离子选择电极的电极电位不只是通过离子交换和扩散作用建立的，还与离子缔合、配位等作用有关。

(二) 离子选择性电极的分类



(三) 离子选择电极的性能

1. 线性范围和检测下限

检测下限：表明电极能够检测的待测离子的最低浓度，图中所对应的待测离子活度为电极的检测下限。

2. 选择性

离子选择电极除对某特定 A 离子有响应外，溶液中共存 B 离子有贡献。这时，电极电位可表示为：

$$\varphi = K \pm \frac{2.303RT}{n_A F} \lg [a_A + K_{A,B} a_B^{n_A/n_B} + \dots]$$

$K_{A,B}$ 称为电极的选择性系数，其意义为：在相同的测定条件下，待测离子和干扰离子产生相同电位时待测离子的活度 a_A 与干扰离子活度 a_B 的比值：

$$\text{选择性系数 } K_{A,B} = \frac{a_A}{a_B^{n_A/n_B}}$$

可见：选择性系数 $K_{A,B}$ 愈小，电极对 A 离子响应的选择性愈高，B 离子的干扰作用愈小。

3. 响应时间（或响应速度）：响应时间长短与电极有关，同时还与待测离子浓度有关。溶液浓度愈低，响应时间愈长。搅拌可缩短响应时间。

4. 有效 pH 范围：离子选择电极存在一定的有效 pH 使用范围，在超出该范围外使用就会产生较大的测量误差或者缩短电极的寿命。

三、定量分析的条件和方法

(一) 定量条件

常用的定量方法有直接比较法、标准曲线法和标准加入法。前两种方法都要在标液和试液中加入总离子强度调节缓冲剂（TISAB）。TISAB 中含有惰性电解质、pH 缓冲剂和配位剂。它有三方面的作用：

- ① 使溶液的离子强度及活度系数相同
- ② 控制溶液的 pH 值
- ③ 掩蔽干扰离子

例：典型组成（测 F^- ）：

- 1mol/L 的 NaCl，使溶液保持较大稳定的离子强度；
- 0.25mol/L HAc + 0.75mol/L NaAc，使溶液 pH 在 6 左右；
- 0.001mol/L 的柠檬酸钠，掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等干扰离子。

(二) 定量方法

1. 直接比较法（两次测量法）：配制一个标液和试样溶液，加入 TISAB，分别测量电动势。

注意：① 阳离子取负号，阴离子取正号。如果参比电极接负极，指示电极接正极，则符号相反。

② E 与 S 的单位要一致

③ 优先使用实际 S，实际 S 未知时，使用理论 S。

2. 标准曲线法：配制系列标液和试样溶液，加入 TISAB，测定系列标液的电动势，绘制 $E \sim \lg C$ 曲线；在相同条

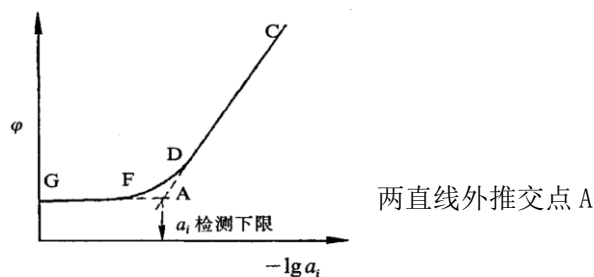


图 14-da 电极校准曲线

子对电极电位也

件下测定试样溶液的电动势，并从标准曲线上求出待测离子浓度。

可通过线性回归方程求出待测离子浓度。

3. 标准加入法

先测定试样溶液 (C_x, V_x) 的电动势 E_x ，再向试样溶中加入小体积高浓度的标准溶液 ($C_s > 10C_x, V_s < V_x/10$)，再测量其电池的电动势 E_s 。

注意：① $\Delta E > 0$ ② E 与 S 的单位要一致③优先使用实际 S ，实际 S 未知时，使用理论 S 。

该法不用绘制标准曲线，不加 TISAB，操作简便快速，准确度较高。当基体浓度较高且组成复杂时，可采用此法。

四、测量误差

电池电动势的测量误差 (ΔE) 导致试样浓度相对误差的大小为

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{nF\Delta E}{RT} \Rightarrow \frac{\Delta C}{C} \% = \frac{96493n\Delta E}{8.314 \times 298.16} \times 100 = 3900 \times n\Delta E$$

注：在 25℃ 时，若电池电动势的测量误差 $\Delta E = \pm 0.001V$ ，则一价离子有 4% 的误差，二价离子有 8% 的误差。

由此可见，测量结果的相对误差随离子价数 n 的升高而增大。故直接电位法多用于测定低价离子。

第三节 电位滴定法

一、原理与装置

电位滴定法准确度较高，易于自动化，不受样品溶液有色或浑浊的影响，但操作和数据处理麻烦、费时。除了定量分析外，还可用于某些常数的测定。

二、终点确定方法

电位滴定时，应边滴定边记录加入滴定剂的体积和电位计读数 E 或 pH ，见典型的电位滴定数据。

确定终点的方法有以下几种：

1. $E \sim V$ 曲线法

滴定终点：曲线上的转折点（拐点）对应的体积
特点：作图简便，但要求计量点处电位突跃明显，否则误差较大。

2. $\Delta E / \Delta V \sim V$ 曲线法

滴定终点：曲线的最高点所对应的体积
特点：作图较麻烦，但准确度较高

3. $\Delta^2 E / \Delta V^2 \sim V$ 曲线法

滴定终点： $\Delta^2 E / \Delta V^2 = 0$ 处对应的体积

特点：作图麻烦，但准确度高

二级微商为零对应滴定终点，而在终点上下曲线近似为直线，因此，滴定终点的体积可通过内插法计算得到。



$$\frac{x - 11.35}{11.30 - 11.35} = \frac{0 - (-400)}{5600 - (-400)}$$

$$x = 11.347 \approx 11.35$$

三、应用：可用于酸碱、配位、氧化还原和沉淀滴定。

电极的选择

	指示电极	参比电极
酸碱滴定：	玻璃电极	SCE
沉淀滴定：	银电极， 卤素离子选择性电极	双液接 SCE
氧化还原滴定：	铂电极	SCE
配位滴定：	PM 汞电极，	SCE

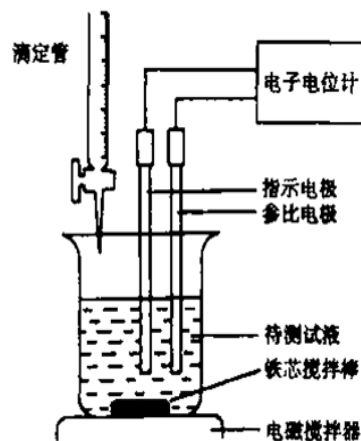
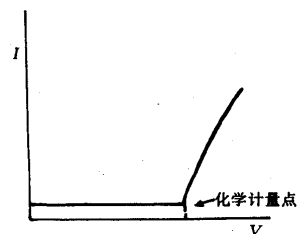
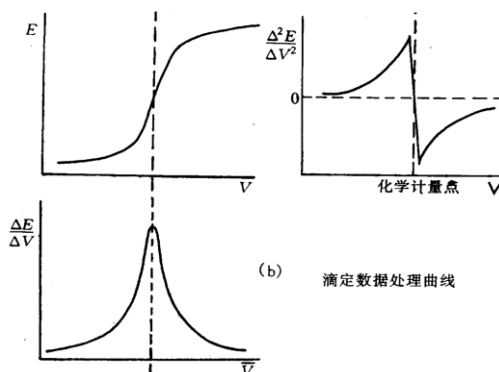


图 10-8 电位滴定装置图



碘滴定硫代硫酸钠的滴定曲线

电位滴定法除了用于定量分析，还可以用来测量某些酸碱的解离常数、沉淀的溶度积和配合物的稳定常数。

第五节 永停滴定法

一、基本原理

(一) 可逆电对与不可逆电对

可逆电对：一个微小的电流以相反的方向通过电极时，电极反应为原来反应的逆反应；具有此性质的电极称为可逆电极（或可逆电对）。如 I^2/I^-

不可逆电对：像 $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ 这样的电对，因为在微小电流条件下，只能在阳极发生 $S_2O_3^{2-}$ 被氧化成 $S_4O_6^{2-}$ ，而阴极不能同时发生 $S_4O_6^{2-}$ 被还原成 $S_2O_3^{2-}$ ，其电极反应是不可逆的，称为不可逆电对。

(二) 滴定类型

1. 滴定剂为可逆电对，被测物为不可逆电对

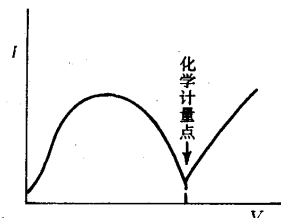
例如， I_2 滴定 $Na_2S_2O_3$ $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

2. 滴定剂为不可逆电对，被测物为可逆电对

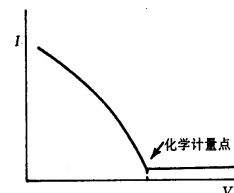
例如， $Na_2S_2O_3$ 滴定 I_2 $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

3. 滴定剂与被测物均为可逆电对

例如， Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$



Ce^{4+} 离子滴定 Fe^{2+} 离子的滴定曲线



硫代硫酸钠滴定碘的滴定曲线