

# 揭阳职业技术学院

Jieyang Vocational & Technical College

## 教 案

系（部）： 化工系

讲授课程： 分析化学

任课教师： 谢晓龙

专业班级：分析检验技术 251、251（订单）、251（3+）

授课学期： 2025-2026 学年第二学期

揭阳职业技术学院化学工程系

2026 年 3 月

# “分析化学（含实验）”课程综述

## 一、本课程的主要内容

通过本课程的实操训练，进一步掌握分析化学的基本原理、基本知识和基本操作技能，培养严谨的科学态度，提高分析问题和解决问题的能力。主要知识模块如下：

（1）理论模块：主要为四大滴定分析方法和重量分析法、有效数字及数据处理知识等内容。

（2）实验模块

实验一：减量法称量练习

实验二：滴定分析常用仪器与滴定分析基本操作

实验三：容量仪器的校正

实验四：0.1mol/L 盐酸标准溶液的配制与标定

实验五：0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液的配制与标定

实验六：酸碱滴定法应用——食用醋酸含量测定

实验七：0.05mol/L EDTA 标准溶液的配制与标定

实验八：配位滴定法应用——自来水总硬度测定

实验九：配位滴定法应用——样品中镍/钴含量测定

实验十：0.02mol/L KMnO<sub>4</sub> 标准溶液的配制与标定

实验十一：沉淀滴定法应用——莫尔法测味精中氯化物含量

实验十二：重量分析法应用——氯化钡中钡含量的测定

## 二、本课程与其他课程的关系

本课程是在精化、应化、化教专业的专业基础课，安排在大一第二学期，前续课程有无机化学、无机化学实验后续课程有有机化学、有机化学实验、仪器分析、精细化学品分析、洗涤剂与化妆品检测、实验室管理与质量控制、职业技能训练。

## 三、本课程的现状

分析化学是目前化学中最活跃的领域之一，特点是新方法层出不穷，旧方法不断更新。课程教学注重融入科学素养，注重培育工匠精神和团队合作精神等。

## 四、本课程的发展

目前，分析化学正处在第三次变革时期，生命科学、环境科学、新材料科学发展的要求，生物学、信息科学，计算机技术的引入，使分析化学进入了一个崭新的境界。从采用的手段看，是在综合光、电、热、声和磁等现象的基础上进一步采用数学、计算机科学及生物学等学科新成就对物质进行纵深分析的科学；从解决的任务看，现代分析化学已发展成为获取形形色色物质尽可能全面的信息、进一步认识自然、改造自然的科学。现代分析化学的任务已不只限于测定物质的组成及含量，而是要对物质的形态（氧化-还原态、络合态、结晶态）、结构（空间分布）、微区、薄层及化学和生物活性等作出瞬时追踪、无损和在线监测等分析及过程控制。随着计算机科学及仪器自动化的飞速发展，分析化学家也不能只满足于分析数据的提供，而是要和其它学科的科学家的结合，逐步成为生产和科学研究中实际问题的解决者。近些年来，在全世界科学界和分析化学界开展了“化学正走出分析化学”、“分析物理”、“分析科学”等热烈议论，反映了这次变革的深刻程度。

课程名称	分析化学(含实验)	专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学		
授课题目	第0章 导课 第一章 绪论		
授课学时	2节(√); 3节( ); 其它( )		
课 型	理论(√); 实验( ); 见习( ); 实训( ); 其它( )		
教学目的	1、了解分析化学的任务和作用。 2、掌握分析方法的分类。 3、了解分析化学的发展趋势。 4、熟悉分析工作的基本程序。 5、了解课程的任务和要求。		
教学重点	分析方法的任务、作用、分类。		
教学难点	分析化学的发展趋势		
教学方法	讲授(√); 讨论(√); 指导( ); 示教( ); 其它( )		
电子教案	有(√)	Microsoft PowerPoint(√); Author ware( ); 其它( )	
	无( )		
教学资源	多媒体(√); 模型( ); 标本( ); 实物( ); 音像( ); 其它( )		
教学过程 时间安排	一 导课 45min 二 绪论 45min		
思考题	分析化学的发展趋势		
作 业	1. 采用思维导图总结知识; 2. 预习第二章内容。		
教学后记	第一次课导课旨在使学生认识本门课程在专业学习中的地位和重要性, 提高学生学习兴趣。		

## 前言

### 1、课程简介

(1) 专业限选课, 5学分, 72(理论)+6×3(实验)=90学时, 考试。

(2) 期末总成绩: 平时成绩 30%(考勤、课堂表现、平时作业、实验报告等)+期末考试 70%

## 第 1.1 分析化学概述

### 一、分析化学的任务和作用

1、分析化学的任务 (Analytical chemistry) :

研究物质组成、含量、结构及其它多种信息的一门科学。

**确定物质组成:** 鉴定物质的化学结构和化学成分以及测定有关成分的含量。前者属于结构分析 (structural analysis), 后两者属于定性分析 (qualitative analysis) 和定量分析 (quantitative analysis)。

定性分析: 鉴定物质由哪些元素、离子、基团或化合物组成。

定量分析: 测定试样中某组分或各组分的相对含量。

结构分析: 确定物质的分子结构。

### 2、分析化学的特点

1) 分析化学中突出“量”的概念。

如: 测定的数据不可随意取舍; 数据准确度、偏差大小与采用的分析方法有关。

2) 分析试样是一个获取信息、降低系统的不确定性的过程。

3) 实验性强: 强调动手能力、培养实验操作技能, 提高分析解决实际问题的能力。

4) 综合性强: 涉及化学、生物、电学、光学、计算机等, 体现能力与素质。

### 3、分析化学的作用

1) 食品分析: 原料、半成品、产品营养及安全检测。

2) 药品分析。

3) 化工产品分析。

4) 自来水、江河湖海水质监测。

5) 土壤分析、空气监测等。

[NextPage]

### 二、分析方法的分类

1、根据测定对象的不同分类: 无机分析和有机分析。

无机分析: 分析对象是无机物。例如: 重量分析法测定硫酸盐含量。

有机分析: 分析对象是有机物。例如: 利用双键对紫外光吸收的特性分析。

2、根据测定原理和使用仪器不同分类: 化学分析和仪器分析。

(1) 化学分析法 (chemical analysis): 以化学反应为基础的分析方法。:

重量分析 (根据化学反应生成物的质量定量)

滴定分析 (根据化学反应中所消耗标准溶液的体积定量)

气体分析 (根据化学反应中所生成气体的体积或气体与吸收剂反应生成物质的质量定量)

(2) 仪器分析法 (instrumental analysis): 以物质的物理和物理化学性质为基础并借用较精密仪器测定被测物质含量的分析方法。

光化学分析法: 分光光度法 (比色法、紫外和红外分光光度法)、原子吸收法、发射光谱法、荧光分析法。

电化学分析法: 电位法、电导法、电解法、极谱法、库伦分析法。

色谱分析法: GC、HPLC、TLC 等。

其他分析法: 质谱分析法、核磁共振分析法。

**仪器分析特点: 快速、灵敏、测量含量很低的杂质 (微量)。**

**化学分析法是基础, 仪器分析法是发展方向。**

3、根据试样用量不同分类: 常量、半微量及微量分析。

各类方法的样品用量

方法	试样质量/mg	试液体积/mL
常量分析	100-1000	10-100
半微量分析	10-100	1-10
微量分析	0.1-10	0.01-1
超微量分析	0.001-0.1	0.001-0.01

4、按生产要求不同分类：例行分析和仲裁分析。

例行分析：一般化验室配合生产的日常分析（常规分析）。中控分析、快速分析。

仲裁分析：裁判分析。指定单位用指定的方法进行准确的分析，判断原分析结果的可靠性。

**小结：**

**分析对象：**气态、液态、固态的无机物、有机物等。

**分析要求：**元素、化合物、原子团和官能团的定性、定量分析。主要是它们的存在价态、存在形式和化学结构等方面分析。

**分析方法：**化学、物理及物理化学方法等。

**基础分析化学：**无机定性、定量化学分析。

在一般分析工作中，定性分析必先于定量分析，但在实际工作中各种生产原料、辅助材料、产品和副产品，大多为已知组分，仅由于产地不同，生产条件不同，各组分的百分含量各有差异，在此情况下，就无需进行定性分析，可直接选择定量分析方法测定组分的百分含量。定量分析比定性分析应用广泛。

[NextPage]

**三、分析化学的发展趋势**

- 1、由分析对象来看：从无机物、有机物分析发展到生物活性物质分析。
- 2、由分析对象的数量级来看：从常量、微量分析发展到痕量乃至分子水平分析。
- 3、由分析自动化程度来看：从手工操作、仪器、自动、全自动操作法发展到智能化仪器操作系统。

**四、分析过程的基本步骤**

- 1、取样：具有代表性。
- 2、试样的预处理：分解、消除干扰。
- 3、测定：方法的选择。
- 4、分析结果的计算与评价：计算结果、获得数据的可信程度、分析报告。

课程名称	分析化学	专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学		
授课题目	第二章 定量分析的误差和数据处理		
授课学时	2 节 ( )； 3 节 ( )； 其它 ( <input checked="" type="checkbox"/> )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> )； 实验 ( )； 见习 ( )； 实训 ( )； 其它 ( )		
教学目的	掌握误差概念、来源、分类、减免方法 理解有效数字的概念 掌握运算规则，能在实践中灵活运用。		
教学重点	误差有效数字及运算法则。		
教学难点	误差来源、运算法则在实际中的运用		
教学方法	讲授 ( )； 讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> )； 指导 ( )； 示教 ( )； 其它 ( )		

电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√); Author ware ( ); 其它 ( )
	无 ( )	
教学资源	多媒体 (√); 模型 ( ); 标本 ( ); 实物 ( ); 音像 ( ); 其它 ( )	
教学过程 时间安排	一、误差概念、来源、分类、减免方法 45min 二、有效数字 45min 三、运算规则 45min	
思考题	讨论：实训中如何提高精密度与准确度？	
作业	内容见课件	
教学后记	讲课后评：有效数字概念要联系实际中使用体积和重量的定量器皿来理解效果较好。结合上学期同学做实验时，滴定管读数及天平读数时有效数字的错误进行举例。	

## 第 2.1 定量分析的误差

### 一、准确度与精密度

#### 1、准确度与误差

例 1：测定酒精溶液中乙醇含量为

- (1) 50.20%;
- (2) 50.20%;
- (3) 50.18%;
- (4) 50.17%

平均值：50.19%，真实值：50.36%

**什么是误差：分析结果与真实值之间的差值。**

误差的表示：

绝对误差：表示测定值与真实值之差。

即：绝对误差 (E) = 测得值 (X) - 真实值 (T)

相对误差：误差在真实值 (结果) 中所占百分率。

$$\text{即：相对误差 (Er)} = \frac{\text{测得值 (X)} - \text{真实值 (T)}}{\text{真实值 (T)}} \times 100\%$$

有关真实值：实际工作中人们常将用标准方法通过多次重复测定所求出的算术平均值作为真实值。

准确度：实验值与真实值之间相符合的程度，误差越小，准确度越高；误差越大，准确度越低。

例 2：测定值 57.30，真实值 57.34。

$$\text{绝对误差 (E)} = X - T = 57.30 - 57.34 = -0.04$$

$$\text{相对误差 (RE)} = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.04}{57.34} \times 100\% = -0.07\%$$

例 3：测定值为 80.35，真实值 85.39。

$$E = X - T = 80.35 - 85.39 = -0.04$$

$$RE = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.04}{80.39} \times 100\% = -0.05\%$$

**得出结论：绝对误差相同，但相对误差不同。**

练习：测定值：80.18%，真实值：80.13%。

计算：绝对误差 (E)，相对误差 (RE)

应用：实际测定时，相对误差使用较多，仪器分析使用绝对误差较多，具体情况具体分析。

## 2、精密度与偏差

例 1:	甲	乙	丙
	50.20	50.40	50.36
	50.20	50.30	50.35
	50.18	50.25	50.34
	50.17	50.23	50.33
平均值:	50.19	50.30	50.35

真实值: 50.36

**什么是精密度:** 是指相同条件下几次重复测定结果彼此相符合的程度。

(1) 偏差的表示:

绝对偏差: 单项测定与平均值的差值。

即: 绝对偏差 (d) =  $X - \bar{X}$

$$d = X - \bar{X}$$

相对偏差: 绝对偏差在平均值所占百分率或千分率。

即: 相对偏差 (d%) =  $\frac{d}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{X - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\%$

精密大小由偏差表示, 偏差愈小, 精密度愈高。

实际工作中: 平均偏差的使用较普遍。

(2) 平均偏差: 是指单项测定值与平均值的偏差 (取绝对值) 之和, 除以测定次数。

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

$$\text{相对平均偏差 } (\%) = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{\sum |d_i|}{n\bar{X}} \times 100\%$$

例 2: 55.51, 55.50, 55.46, 55.49, 55.51

计算:  $\bar{X}$ ,  $\bar{d}$ ,  $\bar{d}\%$  (见书 P215 页)

(3) 标准偏差 S:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}}$$

相对标准偏差 =  $S / \bar{X} \times 100\%$

**总结:** 在一般分析中, 通常多采用平均偏差来表示测量的精密度。而对于一种分析方法所能达到的精密度的考察, 一批分析结果的分散程度的判断以及其它许多分析数据的处理等, 最好采用相对标准偏差等理论和方法。用标准偏差表示精密度, 可将单项测量的较大偏差和测量次数对精密度的影响反映出来。

例 3: 甲: 0.3, 0.2, 0.4, -0.2, 0.4, 0.0, 0.1, 0.3, 0.2, -0.3

乙: 0.0, 0.1, 0.7, 0.2, 0.1, 0.2, 0.6, 0.1, 0.3, 0.1

计算: 第一组和第二组即甲组和乙组的  $\bar{d}$  和 S

$$\text{第一组: } \bar{d}_1 = \frac{\sum |d_i|}{n} = 0.24$$

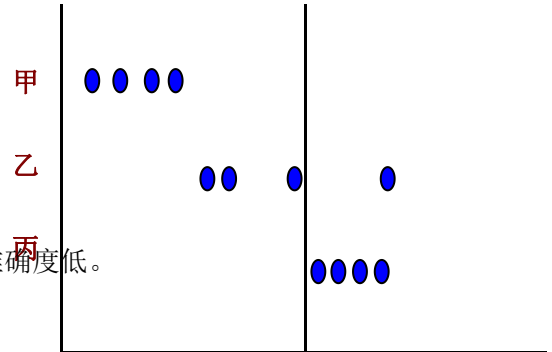
$$\text{第二组: } d_2 = \frac{\sum |d_i|}{n} = 0.24$$

$$\text{第一组: } S_1 = 0.28 \quad S_2 = 0.34$$

由此说明：第一组的精密度好。

### 3、准确度与精密度的关系（总结）

	1	2	3	4	平均值
甲	0.20	0.20	0.18	0.17	0.19
乙	0.40	0.30	0.25	0.23	0.30
丙	0.36	0.35	0.34	0.33	0.35



由甲、乙、丙三人的实验数据分析结果：（标准值为 0.31）

甲：精密度很高，但平均值与标准样品数值相差很大，说明准确度低。

乙：精密度不高，准确度也不高。

丙：精密度高，准确度也高。

关系：

（1）准确度高必须精密度高（精密度高是准确度高的前提（先决条件），只有精密度高，准确度高才有意义）

（2）精密度高并不等于准确度高。

### 三、误差的分类及减免

#### （1）误差分类

产生误差的原因很多，一般分为三类：系统误差、偶然误差和过失误差。

1、系统误差：由某种固定原因所造成的误差，使测定结果系统偏高或偏低。当重复进行测量时，它会重复出现。

①仪器误差：由于使用的仪器本身不够精确受造成的。

例：未经过校正的容量瓶，移液管、砝码等。

②方法误差：由分析方法本身造成的。

例：重量分析中由于沉淀的溶解、共沉淀现象。

滴定分析中，干扰离子的影响，等当点、突跃范围和滴定终点不符合。

③试剂误差：由于所用水和试剂不纯造成的。

④操作误差：由于分析工作者掌握分析操作的条件不熟练，个人观察器官不敏锐和固有的习惯所致。

2、偶然误差：由于在测量过程中，不固定的因素所造成的。有称不可测误差、随机误差。

例如：样品处理时微小的差别，气温、气流等环境因素。

**偶然误差在分析操作中是无法避免的。对于同一试样进行多次分析，得到的分析结果仍不完全一致的原因为偶然误差。偶然误差难以找出确定原因，似乎没有规律，但如果进行很多次测定，便会发现数据的分布符合统计规律：讲解“误差的正态分布曲线”**

①正误差和负误差出现的机会相等。

②小误差出现的次数多，大误差出现的次数少，个别特别大的误差出现的次数极少。

③在一定条件下，有限次测定值中，其误差的绝对值不会超过一定界限。

3、过失误差：由操作不正确，粗心大意引起的误差，舍去所得结果。

例如：加错试剂、溶液溅失等。过失误差在工作中是完全可以避免的。

#### （2）、提高分析结果准确度的方法

##### 1) 选择合适的分析方法

化学分析：滴定分析，重量分析灵敏度不高，高含量较合适

仪器分析：微量分析较合适

## 2) 减小测量误差

例如：在重量分析中，测量步骤是称重，这时就应设法减少称量误差。

例如：天平的称量误差在±0.0002克，如使测量时的相对误差在0.1%以下，试样至少应该称多少克？

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{试样重}} \times 100\% \quad (\text{试样重即真实值})$$

$$\text{试样重} = \frac{E}{RE} = \frac{0.0002}{0.1\%} = 0.2\text{g}$$

称重必须在0.2g以上，才可使测量时相对误差在0.1%以下。

## 3) 增加平行测定的次数、减小偶然误差。

一般要求在2~4次，一般为三次，既可以得到比较满意的结果。

## 4) 消除测量过程中的系统误差

①空白试验：指不加试样，按分析规程在同样的操作条件进行的分析，得到的空白值。然后从试样中扣除此空白值就得到比较可靠的分析结果。

②对照试验：用标准品样品代替试样进行的平行测定。

标准试样组分的标准含量

$$\text{校正系数} = \frac{\text{标准试样测得含量}}{\text{标准试样组分的标准含量}}$$

标准试样测得含量

被测组分含量 = 测的含量 × 校正系数

最有效的消除系统误差的方法。

③校正仪器：分析天平、砝码、容量器皿要进行校正。

④方法校正

## 第 1.2 定量分析结果的数据处理

### 一、分析结果的判断

可疑值：在消除了系统误差后，所测得的数据出现显著的特大值或特小值，这样的数据是值得怀疑的。

对可疑值应做如下判断：

- 1、分析实验中，已然知道某测定值是操作中的过失所造成的，应立即将此数据弃去。
- 2、找不出可疑值出现的原因，不应随意弃去或保留，而应按照下面介绍的方法来取舍。

### 一、数据集中趋势的表示方法

### 二、数据分散程度的表示方法

平均值精密度：为说明平均值之间的精密度，用平均值的标准差（ $S_x$ ）表示。

复习前面学过的：

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \dots + |d_n|}{n} = |\sum d_i|/n$$

$$\text{标准偏差 } S = \left\{ \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) \right\}^{1/2} = \left\{ \sum d^2 / (n - 1) \right\}^{1/2}$$

$\bar{d}$  和  $S$  计算出以后，只不过解决了个别测定和它们平均值之间的偏差，那么平均值不是真实值，平均值与真实值之间的误差是怎样处理的呢？

数理统计方法已证明：

$$S_x = S/n^{1/2}$$

$S_x$ ：平均值的标准偏差

$S$  为：准偏差， $n$  为测定次数

$S_x$  代表平均值与真实值之间的接近程度。

即真实值  $\approx \bar{x} \pm S_x$

**【讨论】：**

①增加测定次数可以提高测量的精密度，使所得的平均值更接近真实值。

②当  $n > 10$  时， $S_x \downarrow$  慢。

③当  $n > 5$  时， $S_x$  几乎没有什么变化，实际分析中测定次数大都在 5 次左右。

例如：进行污水中铁含量测定，结果如下：

67.48 67.47 67.47 67.43 67.40 mg/L

求：平均偏差、标准偏差和平均值的标准偏差。

解：Fe, mg/L	$ d_i  =  x - \bar{x} $	$d^2 = (x - \bar{x})^2$
67.48	0.03	= 0.0009
67.47	0.02	0.0004
67.47	0.02	0.0004
67.43	0.02	0.0004
67.40	0.05	0.0025
$\bar{X} = 67.45$	$\Sigma  d  = 0.14$	$\Sigma d^2 = 0.0046$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\Sigma |d|}{n} = \frac{0.14}{5} = 0.028$$

$$\text{标准偏差 } S = \frac{\Sigma d^2}{n - 1} = \frac{0.0046}{5 - 1} = 0.034$$

$$\text{平均值的标准偏差：} S_x = \frac{S}{n} = \frac{0.034}{5} = 0.015$$

### 三、置信度与平均值的置信区间

偶然误差在分析操作中是无法避免的。例如一个很有经验的人，进行很仔细的操作，对同一试样进行多次分析，得到的分析结果仍不能完全一致，进行多次测定的结果绘成曲线后会发现一些规律：

正误差和负误差出现的几率相等。

小误差出现的次数多，大误差出现次数少。

**置信度 P：**是指测量结果的准确性有的可靠程度，又称置信水平。它是由分析工作者根据对测定的准确的要求来确定的。

**置信系数 t：**查表 P348 表 8-3

例： $P = 95\%$ ， $n = 5$ ，则  $t = 2.78$

**平均值的置信区间：**在一定置信度下，以平均值为中心包括真实值的可能范围称为平均值的置

信区间，又称为可靠性区间界限。

$$\text{平均值的置信区间} = \bar{X} \pm t S / n^{1/2} = \bar{X} \pm t S_x$$

$\bar{X}$ : 平均值                      t: 置信系数  
S: 标准偏差                     $S_x$ : 平均值的标准偏差  
n: 测定次数

例：在测定水中镁杂质含量，测定结果如下所示。

测定结果, mg/L	$d = (x - \bar{x})$	$d^2 = (x - \bar{x})^2$
60.04	0.01	0.0001
60.11	0.06	0.0034
60.07	0.02	0.0004
60.03	0.02	0.0004
60.00	0.05	0.0025

$$\bar{X} = 60.05 \quad \Sigma d = 0.16 \quad \Sigma d^2 = 0.0070$$

$$\Sigma d^2 = 0.0070$$

$$S = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = \frac{0.0070}{5-1} = 0.04$$

$$P = 95\% \quad f = 5 - 1 = 4$$

$$\text{置信区间} = \bar{X} \pm t S / n^{1/2} = 60.05 \pm 2.78 \times 0.04 / 5^{1/2} = 60.05 \pm 0.05$$

真实值落在 60.00 ~ 60.10 范围内

此例说明通过 5 次测定，有 95% 的可靠性认为镁杂质的含量是在 60.00mg/L 至 60.10mg/L 之间。

#### 四、可疑数据的取舍

1、4d 法：也称“4 乘平均偏差法”。

例 1：我们测得一组数据如下表示：

测得值	30.18	30.56	30.23	30.35	30.32	$\bar{X} = 30.27$
$d =  x_i - \bar{x} $	0.09		0.04	0.08	0.05	$\bar{d} = 0.065$

从上表可知 30.56 为可疑值。

①求可疑值以外其余数据的平均值：

$$\bar{X} = \frac{30.18 + 30.23 + 30.35 + 30.32}{4} = 30.27$$

②求可疑值以外其余数据的平均偏差：

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + |d_4|}{n} = \frac{0.09 + 0.04 + 0.08 + 0.05}{4} = 0.065$$

③求可疑值和平均值之间的差值：

$$30.56 - 30.27 = 0.29$$

④将平均偏差 d 乘 4，再和求出的差值比较，若差值  $\geq 4d$  则弃去，若小于  $4d$  则保留。

$$4d = 4 \times 0.065 = 0.26 < 0.29$$

所以 30.56 值该弃去。

4d 法适用于测定 4 到 6 个数据的测量实验中。

## 2、Q 检验法

Q 检验法的步骤如下：

①将测定数据按大小顺序排列，即  $x_1$ 、 $x_2$ 、…… $x_n$

②计算可疑值与最邻近数据之差，除以最大值与最小值之差，所得商称为 Q 值。

可疑值出现在首项：

$$Q \text{ 计算} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (\text{检验 } x_1)$$

可疑值出现在末项：

$$Q \text{ 计算} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (\text{检验 } x_n)$$

查表 8-1:  $Q \text{ 计算} \geq Q$ , 弃去

$Q \text{ 计算} < Q$ , 保留

表 8-1: 舍弃商 Q 值表 (置信度 90%和 95%)

例如: 标定 NaOH 标准溶液时测得 4 个数据, 试用 Q 检验法确定 0.1019 数据是否应舍去? 置信度 90%。

解: 排列 0.1012, 0.1014, 0.1016, 0.1019

$$\text{计算: } Q \text{ 计算} = \frac{0.1019 - 0.1016}{0.1019 - 0.1012} = \frac{0.0003}{0.0007} = 0.43$$

查 Q 表: 4 次测定的 Q 值 = 0.76,  $0.43 < 0.76$ , 故数据 0.1019 不能弃去。

## 3、4d 法和 Q 检验法的比较

相同处: 从误差出现的机率考虑。

不同处: 4d 法将可疑数据排除在外, 方法简单只适合处理一些要求不高的实验数据。

Q 检验法准确性相对较高, 方法也是简单易行。

## 第 1.3 有效数字及其运算规则

### 一、有效数字及位数

1、有效数字: 实际能测量到的数字。在一个数中, 除最后一位数是不甚确定的外, 其它各数都是确定的。

例 1: 读取滴定管上的刻度:

甲: 23.43ml    乙: 23.42ml    丙: 23.44ml    丁: 23.43ml

2、有效数字中“0”的意义

例 2:

1.0008,	43181	五位
0.1000,	10.98%	四位
0.0382,	$1.98 \times 10^{-10}$	三位
54	0.0040	二位
0.05	$2 \times 10^5$	一位
3600	100	不明

“0”在有效数字中可作为数字定位或有效数字双重作用。

总结:

①数字之间和小数点后末尾的“0”是有效数字；

②数字前面所有的“0”只起定位作用；

③以“0”结尾的正整数，有效数字位数不清。

说明： $4.5 \times 10^3$  (2位)； $4.50 \times 10^3$  (3位)； $4.500 \times 10^3$  (4位)。

### 3、实际应用

例如：50mL 酸式滴定管， $10\text{ml} < V_{\text{测}} < 50\text{mL}$ ； $V_{\text{测}} < 10\text{mL}$ 。

### 二、数字修约规则

“四舍六入五成双” → 数字修约规则由科学技术委员会颁布。

例 3：

28.175            28.18

28.165            28.16

28.2645           28.3

28.2501           28.3

$2.154546 \rightarrow 2.15455 \rightarrow 2.1546 \rightarrow 2.155 \rightarrow 2.16$  不正确

↓ 正确

2.15

总结：

①当尾数 $\leq 4$ 时舍去；

②当尾数 $\geq 6$ 时进位；

③当尾数=5，5后无数，全部为零时前一位奇数进1位，前一位偶数不进；

5后并非全部为零时则进1。

### 三、有效数字计算规则：

(1) 加减法：保留有效数字的位数，以小数点后位数最少的为准。绝对误差最大的为准。

例 4： $0.0121 + 25.64 + 1.05782 = ?$

①先按修约规则 → 全部保留小数点的后二位；

②再计算；

③不允许计算后再修约。

0.01	0.0121
25.64	25.64
+ 1.06	+ 1.05782
26.71	26.70992
正确	不正确

(2) 乘法：保留有效数字的位数，以位数最少的数为准。

例 5： $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = ?$

$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$  (结果要求是三位)

$= 0.3283456$

以相对误差最大的为准。

$$0.0121 \quad \text{RE} = \frac{\pm 0.0001}{0.0121} \times 100\% = \pm 0.8\%$$

$$25.64 \quad RE = \frac{\pm 0.01}{25.64} \times 100\% = \pm 0.04\%$$

$$1.5782 \quad RE = \frac{\pm 0.0001}{1.05782} \times 100\% = \pm 0.0009\%$$

#### 6、自然数

例 6：水的分子量 =  $2 \times 1.008 + 16.00 = 18.02$

2 ≠ 有效数字，非测量所得是自然数，其有效位数为无限。

#### 四、定量分析结果的表示方法

### P<sub>17</sub> 同步测试(1 学时)

课程名称	分析化学	专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学		
授课题目	第三章 滴定分析法概述		
授课学时	2 节 ( )；3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；实验 ( )；见习 ( )；实训 ( )；其它 ( )		
教学目的	1、了解滴定分析的特点及分类。 2、掌握基准试剂、标准溶液、滴定终点和滴定误差的概念。		
教学重点	基准试剂和。		
教学难点	标准溶液		
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；指导 ( )；示教 ( )；其它 ( )		
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( <input checked="" type="checkbox"/> )；Author ware ( )；其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；模型 ( )；标本 ( )；实物 ( )；音像 ( )；其它 ( )		
教学过程 时间安排	滴定分析的特点 分类基准试剂、 标准溶液 滴定终点和滴定误差的概念。		
思 考 题	标准溶液与一般溶液的区别		

## 作 业

### 第 3.1 滴定反应的条件与滴定方式

#### 一、滴定分析法的特点及分类

##### 1、基本概念

滴定分析法 (titrimetric analysis): 将一种已知其准确浓度的试剂溶液 (标准溶液-standard solution) 通过滴定管滴加到待测组分的溶液中, 直到所加标准溶液和待测组分恰好完全定量反应为止, (这时加入标准溶液物质的量与待组分的物质的量符合反应式的化学计量关系), 然后根据标准溶液的浓度和所消耗的体积, 算出待测组分的含量。

标准溶液: 已知准确浓度的试剂溶液。

滴定: 滴加溶液的操作过程。

滴定剂: 滴加的溶液

化学计量点 (stoichiometric point): 当滴加的标准溶液与待测组分恰好定量反应完全时的一点。

指示剂 (indicator): 为判断理论终点的到达而加入的一种辅助试剂。

滴定终点 (end point of the titration): 指示剂变色而停止滴定操作的这一点。

终点误差 (end point error/滴定误差): 滴定终点与化学计量点不吻合而引起的误差。

##### 2、滴定分析法分类

(1) 按化学反应类型及使用的溶剂不同分类:

- 酸碱滴定法
- 配位滴定法 (络合滴定法)
- 氧化还原滴定法
- 沉淀滴定法
- 非水溶液滴定

(2) 按滴定方式分类

直接滴定法: 如强酸滴定强碱

间接滴定法: 如氧化还原法测定钙

返滴定法: 如配位滴定法测定铝

置换滴定法:

##### 3、滴定分析法特点

- ①用于组分含量在 1%以上的常量组分的分析;
- ②快速、简便、准确度高 (相对误差 $<0.2\%$ );
- ③应用范围广。

#### 二、滴定反应对化学反应的要求和滴定方式

##### 1、滴定反应对化学反应的要求

- ①反应必须定量进行, 反应完全的程度达到 99.9%以上;
- ②反应必须迅速完成, 对速度慢的反应有加快措施;
- ③反应必须按一定的反应式进行, 反应具有确定的化学计量关系, 且无副反应发生;
- ④有合适的确定滴定终点的方法。

##### 2、滴定的主要方式

①直接滴定法: 利用标准溶液直接滴定待测物质。

②返滴定法 (回滴定法): 在待测试液中准确加入适当过量的滴定剂 (标准溶液), 待反应完全后, 再用另一种标准溶液返滴剩余的的第一种标准溶液。

用盐酸测定固体碳酸钙

返滴定法特点: 用于反应速度慢或反应物是固体, 加入滴定剂后不能立即定量反应或没有适当指示剂的滴定反应。

③置换滴定法：先加入适当的试剂与待测组分定量反应，生成另一种可被滴定的物质，再用标准溶液滴定反应物。用于不按确定的反应式进行（伴有副反应）反应的物质。

例如：Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 反应。

④间接滴定法：被测定组分不能与标准溶液直接反应时，将试样通过一定的反应后，再用适当的标准溶液滴定反应物。

例如：KMnO<sub>4</sub> 测定 Ca<sup>2+</sup>。

## 第 2.2 基准物质和标准溶液

### 1、基准物质（standard substance）

基准物质：直接配制或标定标准溶液的物质。

基准物质应具备下列条件：

- ①纯度高，一般要求在 99.9%以上，杂质总含量小于 0.1%；
- ②组成与化学式相符，包括结晶水；
- ③性质稳定，在空气中不吸湿，加热干燥时不分解，不与空气中的二氧化碳、氧气等作用；
- ④易溶解；
- ⑤具有较大的摩尔质量，以减少称量误差。

#### 常用的基准物质

名称	化学式	使用前的干燥条件
碳酸钠	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270-300℃干燥 2-2.5h
邻苯二甲酸氢钾	KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	110-120℃干燥 1-2h
重铬酸钾	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	100-110℃干燥 3-4h
草酸钠	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	130-140℃干燥 1-1.5h
氧化锌	ZnO	800-900℃干燥 2-3h
氯化钠	NaCl	500-650℃干燥 40-45min
硝酸银	AgNO <sub>3</sub>	在浓硫酸干燥器中干燥至恒重

### 2、标准溶液浓度的表示方法

物质的量浓度：单位体积溶液中所含溶质的物质的量

$$c_B = n_B/V \quad \text{单位：mol/L}$$

注意：(应指明基本单元)

滴定度：与每毫升标准溶液相当的待测组分的质量(g)

表示法：T<sub>s/x</sub>            单位：g/ML

例题：

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0.007590\text{g/mL}$$

表示 1mL KMnO<sub>4</sub> 标准溶液相当于 0.007590g Fe。

$$m_{\text{Fe}} = T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}$$

### 3、标准溶液的配制

#### (1) 直接法

在分析天平上准确称取一定量已干燥的基准物质，溶解后定量转移到已校正的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，充分摇匀。

#### (2) 标定法

标定（standardization）：用基准物质或已知准确浓度的溶液来确定标准溶液浓度的操作过程。

直接标定（用基准物质进行标定）：准确称取一定量的基准物质，溶于水后用待测的标准溶液滴定，

直至反应完全。

间接标定：用另一已知浓度的标准溶液标定待测的标准溶液。

比较：用基准物直接标定标准溶液的浓度后，采用比较法进行验证。

### (3) 标准溶液配制一般规定

- ①制备标准溶液用水应符合 GB6682 中三级水的规格；
- ②所用试剂的纯度应在分析纯以上；
- ③所用分析天平的砝码、滴定管、容量瓶及移液管均需定期校正；
- ④标定标准溶液的实际为基准试剂，制备标准溶液的试剂为分析纯以上试剂；
- ⑤制备标准溶液的浓度系指 20℃时的浓度，在标定和使用时，若温度有异，须校正。
- ⑥“标定”或“比较”标准溶液浓度时，平行试验不得少于 8 次，两人各作做 4 次平行测定，每人 4 次平行测定结果的极差与平均值之比 $\leq 0.1\%$ ，结果取平均值，浓度值取 4 位有效数字。
- ⑦凡规定用“标定”和“比较”两种方法测定浓度时，不得略去其中任何一种，且两种方法测得的浓度值之差 $\leq 0.1\%$ ，以标定结果为准；

几点说明：

- ①标准溶液由专人负责配制、标定；
- ②标准溶液要定期标定。

### (4) 配制溶液注意事项

- ①所用的溶液应用纯水配制，容器应用纯水洗 3 次以上。
- ②溶液用带塞的试剂瓶盛装；见光易分解的溶液要装在棕色瓶中；挥发性试剂配制的溶液，瓶塞要严密；见空气易变质及放出腐蚀性气体的溶液要盖紧，长期存放时要蜡封；浓碱液用塑料瓶装，如装在玻璃瓶中，要用橡皮塞塞紧。
- ③每瓶试剂溶液必须标明名称、规格、浓度和配置日期的标签。

## 第 3.3 标准溶液浓度的表示方法

### 一、法定计量单位

什么是法定计量单位？

法定计量单位：由国家以法令形式规定使用或允许使用的计量单位。

我国的法定计量单位：以国际单位制单位为基础，结合我国的实际情况制定。

国际单位制 SI—International System of Units

#### SI 基本单位

量的名称	单位名称	符号	量的名称	单位名称	符号
长度	米	m	时间	秒	s
热力学温度	开[尔文]	K	光强度	坎[德拉]	cd
质量	千克(公斤)	kg	电流	安[培]	A
物质的量	摩[尔]	mol			

简单介绍 SI 基本单位。

### 二、分析化学中常用法定计量单位

- 1、 **物质的量**：用符号  $n_B$  表示，单位为摩尔 (mol)。

规定：1mol 是指系统中物质单元 B 的数目与 0.012kg 碳-12 的原子数目 ( $6.02 \times 10^{23}$ )相等。

物质基本单元：可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子和这些粒子的特定组合。

例如： $H_2O$  为基本单元，则 0.018kg 水为 1mol 水。

$H_2SO_4$  为基本单元，则 0.098kg  $H_2SO_4$  为 1mol。

$1/2 H_2SO_4$  为基本单元，则 0.098kg  $H_2SO_4$  为 2mol

由此可见：相同质量的同一物质，由于所采用基本单元不同，其物质的量也不同。

表示方法：1 mol H 其质量为 1.008g；

1 mol H<sub>2</sub> 其质量为 2.016g；

1 mol 1/2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 其质量为 53.00g；

1 mol 1/5 KMnO<sub>4</sub> 其质量为 31.60g。

**2、质量 (m)：**单位为千克 (kg)；克 (g)；毫克 (mg)；微克 (μg)。

1kg = 1000g = 1 × 10<sup>6</sup>mg = 1 × 10<sup>9</sup> μg

**3、体积 (V)：**单位为米<sup>3</sup> (m<sup>3</sup>)

分析化学中：升 (L)；毫升 (ml)；微升 (μl)。

1m<sup>3</sup> = 1000L = 1 × 10<sup>6</sup>ml = 1 × 10<sup>9</sup> μl

**4、摩尔质量 (M<sub>B</sub>)：**单位为千克/摩 (kg/mol)，常用 g/mol 表示。

$$M_B = \frac{m}{n_B}$$

介绍 p185 页表 5-7，常用物质的摩尔质量。

**5、摩尔体积 (V<sub>m</sub>)：**单位为 m<sup>3</sup>/mol；常用 L/mol。

理想气体：22.4L/mol。

$$V_m = \frac{V}{n_B}$$

**6、密度 (ρ)：**kg/m<sup>3</sup>；g/cm<sup>3</sup>；g/ml。

**7、元素的相对原子质量 (A<sub>r</sub>)**

指元素的平均原子质量与 <sup>12</sup>C 原子质量的 1/12 之比。

**8、物质的相对分子质量 (M<sub>r</sub>)，即以前的分子量。**

指物质的分子或特定单元平均质量与 <sup>12</sup>C 原子质量的 1/12 之比

### 三、分析化学计算基础

#### 四、溶液浓度表示方法

##### 1、物质的量浓度

物质的量浓度 = 物质的量/混合物的体积

$$c_B = n_B/V$$

式中：

c<sub>B</sub>—物质 B 的物质的量浓度，mol/L；

n<sub>B</sub>—物质 B 的物质的量，mol；

V—混合物（溶液）的体积，L

B—基本单元

##### 2、质量分数

B 的质量分数 = B 的质量/混合物的质量

ω<sub>B</sub> 表示，量纲为 1。

ω(HCl)=0.38 或 ω(HCl)=38 %

质量分数表示：mg/g、μg/g、ng/g

##### 3、质量浓度

B 的质量浓度 = B 的质量/混合物的体积

ρ<sub>B</sub> 表示，单位为 g/L 或 mg/L、μg/L、ng/L。

$$\rho_B = m_B/V$$

式中:

$\rho_B$ —物质 B 的质量浓度, g/L;

$m_B$ —物质 B 的质量, g;

V—混合物(溶液)的体积, L。

#### 4、体积分数

B 的体积分数 = 混合前 B 的体积/混合物的体积

$\varphi_B$  表示, 量纲为 1。

$$\varphi(C_2H_5OH) = 0.70 \text{ 或 } \varphi(C_2H_5OH) = 70\%$$

质量分数表示: mg/g、 $\mu$ g/g、ng/g。

#### 5、比例浓度

容量比浓度: 液体试剂相互混合的表示方法。

(1+5)HCl: 1 体积浓盐酸与 5 体积蒸馏水混合。质量比浓度: 两种固体试剂相互混合的表示方法。

(1+100)钙指示剂-氯化钠混合试剂—1 单位质量的钙指示剂与 100 个单位的氯化钠相互混合。

#### 6、滴定度(Titer)

滴定度有两种表示方法:

(1)  $T_S$ : 每毫升标准溶液中所含滴定剂(溶质)的克数表示浓度。单位 g/mL。

$$T_S = \frac{\text{溶质的质量}}{\text{溶液的体积}} = \frac{m(g)}{V(ml)}$$

例如:  $T_{HCl} = 0.001012g/ml$  的 HCl 溶液, 表示每毫升此溶液含有 0.001012g 纯 HCl。

(2)  $T_{S/X}$ : 以每毫升标准溶液所相当的被测物的克数表示的浓度。

S: 代表滴定剂的化学式。

X: 代表被测物的化学式。

$$T_{S/X} = \frac{\text{被测物的质量}}{\text{标准溶液的体积}} = \frac{m(g)}{V(ml)}$$

$T_{HCl/Na_2CO_3} = 0.005316g/mol$  HCl 溶液, 表示每毫升此 HCl 溶液相当于 0.005316g  $Na_2CO_3$ 。这种滴定度表示法对分析结果计算十分方便。

### 第 3.4 滴定分析法计算

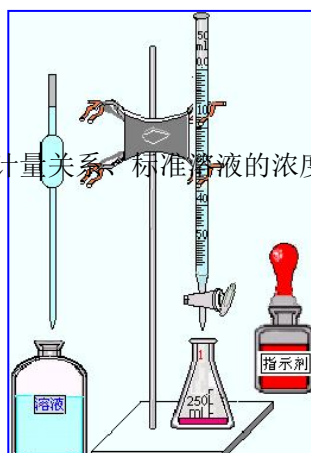
#### 一、滴定分析计算的依据

1、滴定: 将试样制备成溶液置于三角瓶中, 再将另一种已知准确浓度的试剂溶液(标准溶液)由滴定管滴加到待测组分的溶液中去, 直到所加标准溶液和待测组分恰好完全定量反应为止。

#### 2、仪器与试剂:

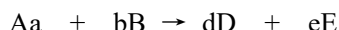
滴定管、三角瓶、标准溶液、

3、被测溶液、指示剂 (titrimetric analysis): 根据滴定反应的化学计量关系, 标准溶液的浓度和体积用量, 计算出被测组分含量的定量分析方法。



假如选取分子、离子或原子作为反应物的基本单元，此时滴定分析结果计算的依据为：当滴定到化学计量点时，它们的物质的量之间关系恰好符合其化学反应所表示的化学计量关系。

(1) 待测物的物质的量  $n_A$  与滴定剂的物质的量  $n_B$  的关系：



待测物溶液的体积为  $V_A$ ，浓度为  $c_A$ ，到达化学计量点时消耗了浓度为  $c_B$  的滴定剂的体积为  $V_B$ ，则：

$$c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B$$

浓度高的溶液稀释为浓度低的溶液，可采用下式计算：

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

式中： $c_1$ 、 $V_1$ —稀释前某溶液的浓度和体积；

$c_2$ 、 $V_2$ —稀释后所需溶液的浓度和体积。

实际应用中，常用基准物质标定溶液的浓度，而基准物往往是固体，因此必须准确称取基准物的质量  $m$ ，溶解后再用于标定待测溶液的浓度。

(2) 待测物含量的计算

滴定分析中计算被测物含量的一般通式：

若称取试样的质量为  $m_s$ ，测得待测物的质量为  $m_A$ ，则待测物 A 的质量分数为：

$$w_A = \{a/b(c_B V_B / m_A)\} / m_s \times 100\%$$

## 二、标准溶液浓度的计算

### 1、标准溶液浓度的计算

例 1：配制  $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液  $250.0\text{mL}$ ，需称取多少克  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ？

解：已知  $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$m = n \cdot M = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.2500\text{L} \times 294.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ = 1.471 \text{ (g)}$$

配制方法：准确称量  $1.47\text{g}(\pm 10\%)$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  基准物质于容量瓶中，溶解定容，再计算出其准确浓度。

例 2：已知浓盐酸的密度为  $1.19\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，其中  $\text{HCl}$  含量为  $37\%$ 。计算：

(1) 浓盐酸的浓度（物质的量浓度）；

(2) 欲配制浓度为  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的稀盐酸  $1.0 \times 10^3\text{mL}$ ，需要量取浓盐酸多少毫升？（ $c_{\text{HCl}} = 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）

(1) 解：已知  $M_{\text{HCl}} = 36.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$c_{\text{HCl}} = (1.19\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} \times (1.0 \times 10^3\text{mL}) \times 0.37) / 36.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

(2) 解：根据稀释定律

$$(n_{\text{HCl}})_{\text{前}} = (n_{\text{HCl}})_{\text{后}}$$

$$(c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})_{\text{前}} = (c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})_{\text{后}}$$

$$V_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times (1.0 \times 10^3\text{mL}) / 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 8.4 \text{ mL}$$

配制方法：用  $10\text{mL}$  量筒量取  $9\text{mL}$  浓盐酸，注入  $1000\text{mL}$  水中，摇匀，贴上标签，备用。

### 2、标定溶液浓度的有关计算

例 3：用基准无水碳酸钠标定  $\text{HCl}$  溶液的浓度，称取  $0.2023\text{g}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，滴定至终点时消耗  $\text{HCl}$  溶液  $37.70\text{mL}$ ，计算  $\text{HCl}$  溶液的浓度。

解：已知  $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105.99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



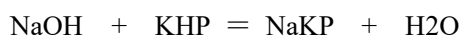
$$c(\text{HCl}) = 2 \cdot (m/M) \text{Na}_2\text{CO}_3 / V_{\text{HCl}}$$

$$c(\text{HCl}) = 2 \times (0.2023\text{g} / 105.99\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) / 37.70 \times 10^{-3} \text{L} = 0.1012\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例 4: 要求在标定时用去  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液 20~25mL, 问应称取基准试剂邻苯二甲酸氢钾 (KHP) 多少克? 如果改用草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 作基准物质, 又应称取多少克? (要求相对误差小于 0.1%)

$$n_{\text{KHP}} = n_{\text{NaOH}}$$

解: 已知  $M_{\text{KHP}} = 204.22 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$m_{\text{KHP}} = (cV)_{\text{NaOH}} M_{\text{KHP}}$$

$$(1) V = 20\text{mL}$$

$$m_{\text{KHP}} = 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{L} \times 204.22 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{KHP}} = 0.41\text{g}$$

$$(2) V = 25\text{mL}$$

$$m_{\text{KHP}} = 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{L} \times 204.22 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{KHP}} = 0.51\text{g}$$

同理计算以草酸为基准物质情况。

已知  $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 126.07 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$(1) V = 20\text{mL}, m = 0.13\text{g}$$

$$(2) V = 25\text{mL}, m = 0.16\text{g}$$

由此可知: 在标定同一浓度的 NaOH 溶液时, 若分析天平的绝对称量误差一定时, 采用摩尔质量较大的邻苯二甲酸氢钾作为基准试剂, 可以减少称量的相对误差。

如何配制  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液?

称取 120g NaOH 固体, 溶于 100mL 水中, 摇匀, 注入聚乙烯容器中, 密闭放置清亮。用塑料管虹吸 5mL 上层清液, 注入 1000mL 无二氧化碳的水中, 摇匀, 贴上标签备用。

例 5: 准确量取 30.00mL HCl 溶液, 用  $0.09026\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液滴定, 到达化学计量点时消耗 NaOH 溶液的体积为 31.93mL, 计算 HCl 溶液的浓度。

解:



$$c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$c(\text{HCl}) = 0.09026 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 31.93\text{mL} / 30.00\text{mL} = 0.09908 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3、物质的量浓度与滴定度之间的换算

例 6: HCl 标准溶液的浓度为  $0.09908 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , HCl 标准溶液对 NaOH 的滴定度  $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}$  ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 为多少?

解: 已知  $M_{\text{NaOH}} = 40.00 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$



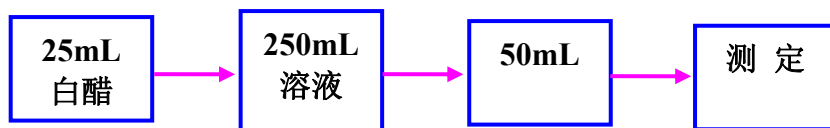
$$T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0.09908 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (1.00 \times 10^{-3} \text{L}) \times 40.00 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0.00396 \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

三、滴定分析法计算实例

例 7: 准确移取食用白醋 25.00mL, 置于 250mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度、摇匀。用 50mL 移液管称取上述溶液, 置于 250mL 三角瓶中, 加入酚酞指示剂, 用  $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液滴定至微红色, 计算每 100mL 食用白醋中含醋酸的质量。

解:

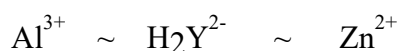
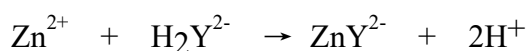
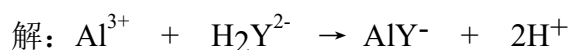


- (1) 50mL 溶液中 HAc 浓度:
- (2) 25mL 白醋中 HAc 浓度:
- (3) 100mL 食用白醋中含醋酸的质量。

$M_{\text{HAc}} = 60.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  例 8: 测定铝盐中铝含量。称取样品 0.2500g, 溶解后加入 EDTA

标准溶液,  $c_{(\text{EDTA})} = 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_{(\text{EDTA})} = 25.00 \text{ mL}$ 。选择适当条件, 用

$c_{(\text{Zn}^{2+})} = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  标准溶液返滴定, 用去  $V_{(\text{Zn}^{2+})} = 21.50 \text{ mL}$ , 求铝的含量?



$$n_{(\text{EDTA})} = 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{(\text{Zn}^{2+})} = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 21.50 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.43 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{(\text{EDTA})} = n_{(\text{Zn}^{2+})} + n_{(\text{Al}^{3+})} \quad n_{(\text{Al}^{3+})} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} - 0.43 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.82 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{铝的含量} = \{ (26.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.82 \times 10^{-3} \text{ mol}) / 0.2500 \text{ g} \} \times 100\%$$

$$\text{铝的含量} = 8.85\%$$

课程名称	分析化学	专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学		
授课题目	4.1 酸碱平衡的理论基础		
授课学时	2 节 ( ); 3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 实验 ( ); 见习 ( ); 实训 ( ); 其它 ( )		
教学目的	掌握酸碱质子理论 理解酸碱解离平衡 理解水溶液中酸碱组分不同型体的分布		
教学重点	掌握酸碱质子理论、酸碱解离平衡		

教学难点	理解水溶液中酸碱组分不同型体的分布	
教学方法	讲授 (√); 讨论 (√); 指导 ( ); 示教 ( ); 其它 ( )	
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√); Author ware ( ); 其它 ( )
	无 ( )	
教学资源	多媒体 (√); 模型 ( ); 标本 ( ); 实物 ( ); 音像 ( ); 其它 ( )	
教学过程 时间安排	酸碱质子理论 45 min 理解酸碱解离平衡 45 min 理解水溶液中酸碱组分不同型体的分布 45 min	
思考题	书写质子方程的步骤	
作业	简述酸碱质子理论、 指示剂选择原则	
教学后记	注意结合实训讲解, 理论联系实际, 加深学生对知识的理解及运用	

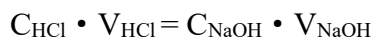
## 一、方法简介

### 什么是酸碱滴定法?

酸碱滴定法 (acid-base titration): 利用酸碱间的反应来测定物质含量的方法。

例如:  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

根据等物质的量的规则:  $C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_a$



1、作为滴定分析化学反应必须满足以下几点:

- ①反应要有确切的定量关系, 即按一定的反应方程式进行, 并且反应进行的完全;
- ②反应要迅速完成, 对速度慢的反应, 有加快的措施;
- ③主反应不受共存物干扰, 或有消除的措施;
- ④有确定理论终点的方法;

2、进行滴定分析必须具备以下条件:

- ①准确称量一天平, 定容体积的器皿;
- ②标准溶液;
- ③确定理论终点的指示剂。

授课日期

教案编号 5

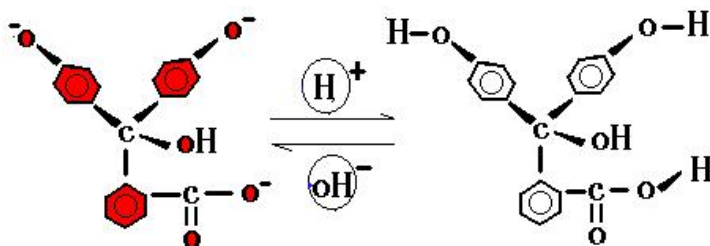
课程名称	分析化学	专业班级	
教材名称	分析化学		

授课题目	4.1 酸碱平衡的理论基础 4.3 酸碱指示剂	
授课学时	2 节 ( )；3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；其它 ( )	
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；实验 ( )；见习 ( )；实训 ( )；其它 ( )	
教学目的	酸碱溶液 pH 计算 酸碱指示剂作用原理、类型、选择原则	
教学重点	酸碱溶液 pH 计算 酸碱指示剂作用原理、类型、选择原则	
教学难点	如何选择指示剂	
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；讨论 ( )；指导 ( )；示教 ( )；其它 ( )	
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( <input checked="" type="checkbox"/> )；Author ware ( )；其它 ( )
	无 ( )	
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；模型 ( )；标本 ( )；实物 ( )；音像 ( )；其它 ( )	
教学过程 时间安排	酸碱溶液 pH 计算 酸碱指示剂作用原理、类型、选择原则	
思 考 题	如何选择好指示剂？	
作 业		
教学后记	<p style="text-align: center;"><b>讲课后评：</b>酸碱滴定法是化学分析法的基础，要把理论讲透，这对今后其它滴定法的学习是有好处的。</p>	

### 1、指示剂的变色原理及变色范围

**酸碱指示剂 (acid-base indicator)：**一般是弱的有机酸或有机碱，它们在溶液中或多或少地离解成离子。因其分子和离子具有不同的结构，因而具有不同的颜色。

例如：酚酞是一种弱酸，它在溶液中存在如下离解平衡：



指示剂的颜色变化与酸度有关：

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]} \quad (\text{离解常数})$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HIn}} \cdot \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

由此可见：溶液的 pH 值即酸度是由  $\{[\text{HIn}]/[\text{In}^-]\}$  决定，也即指示剂颜色的变化也是由  $\{[\text{HIn}]/[\text{In}^-]\}$  决定。

根据人眼对颜色的敏感度：

当  $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \geq 10$ ，即  $\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$  时，只能看到酸式色  $[\text{HIn}]$ ；

当  $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \leq 1/10$ ，即  $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$  时，只能看到碱式色  $[\text{In}^-]$ ；

当  $10 \geq [\text{HIn}]/[\text{In}^-] \geq 1/10$  时，看到的是它们混合颜色。

**指示剂的变色范围：**将人们的视觉能明显看出指示剂由一种颜色转变成另一种颜色的 pH 范围。

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$$

当  $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$  时， $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$

此时的 pH 称为**理论变色点**，又称指示剂滴定指数 pT。

实际工作中指示剂的变色范围和理论计算是有出入的，例如甲基橙指示剂  $\text{p}K_{\text{a}}=3.4$ ，理论计算其变色范围为： $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} \pm 1 = 3.4 \pm 1 = 2.4 \sim 4.4$ ，但实测结果为：3.4~4.4。甲基橙指示剂变色点： $\text{pT} = 4$ （实测）

## 2、混合指示剂

混合指示剂：颜色变化明显，变色范围较窄的指示剂。

分类：（1）指示剂 + 惰性染料。

（2）2 种或以上指示剂混合。

例如：甲基红和溴甲酚绿混合制剂。

甲基红	$\text{pH} < 4.4$	$\text{p}K_{\text{HIn}} = 5.0$	$\text{pH} > 6.2$
	红色		黄色
溴甲酚绿	$\text{pH} < 4$	$\text{p}K_{\text{HIn}} = 4.9$	$\text{pH} > 5.6$
	黄色		蓝色

一份 0.2%甲基红 + 3 份 0.1%溴甲酚绿

pH < 4.0 ~ 4.4

pK<sub>HIn</sub> = 5.4

pH > 5.6 ~ 6.2

红+黄

橙+绿

黄+蓝

酒红色

灰色

绿

介绍表 7-3 常见混合酸碱指示剂及其颜色变化 (p243)。

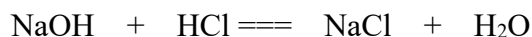
课程名称	分析化学		专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学			
授课题目	4.3 一元酸碱的滴定 4.4 多元酸碱的滴定			
授课学时	2 节 ( ) ; 3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 其它 ( )			
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )			
教学目的	理解强碱滴定强酸、强碱滴定弱酸、强酸滴定弱碱滴定曲线的绘制 如何选择指示剂			
教学重点	滴定曲线的绘制 如何选择指示剂			
教学难点	滴定曲线的绘制 如何选择指示剂			
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 讨论 ( ) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )			
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( <input checked="" type="checkbox"/> ); Author ware ( ) ; 其它 ( )		
	无 ( )			
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )			
教学过程 时间安排	强碱滴定强酸 45 min 强碱滴定弱酸 25min 强酸滴定弱碱 20min 多元酸的滴定 25min 多元碱的滴定 20min			
思 考 题	如何选择好指示剂?			
作 业				
教学后记	<b>讲课后评:</b> 酸碱滴定法是化学分析法的基础, 要把理论讲透, 这对今后其它滴定法的学习是有好处的。			

### 第 4.3 一元酸碱的滴定

由于不同指示剂  $K_{\text{HIn}}$  不同其变色范围也不同，要想正确反映理论终点的到达，必须了解滴定过程中 pH 值的变化规律，尤其是理论终点附近的 pH 值变化规律。

#### 1、强碱滴定强酸（或强酸滴定强碱）

现以  $c_{(\text{NaOH})}=0.1000\text{mol/L}$  滴定  $20.00\text{ml}$   $c_{(\text{HCl})}=0.1000\text{mol/L}$  溶液为例：



$$c_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})} = c_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})}$$

滴定过程分四个阶段：滴定前、理论终点前、理论终点、理论终点后。

(1) 滴定前： $c_{(\text{HCl})} = [\text{H}^+] = 0.1000$  (mol/L)

$$\text{pH} = 1.0$$

(2) 滴定开始到理论终点前：加入  $18\text{mL}$  NaOH，余  $2.000\text{mL}$  HCl 溶液。

$$[\text{H}^+] = \frac{0.1000 \times 2.00}{20.00 + 18.00} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = -\log 5.0 \times 10^{-3} = 2.30$$

加入  $19.80\text{mL}$  NaOH 时，还余有  $0.20\text{mL}$  HCL 溶液。

$$[\text{H}^+] = \frac{0.20 \times 0.1000}{20.00 + 19.80} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = 3.30$$

(3) 理论终点时： $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$        $\text{pH} = 7$

(4) 理论终点后：当加入  $20.02\text{mL}$  NaOH 溶液时，

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 5.00 \times 10^{-5} = 0.20 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 9.7$$

结果见表 7-4 (p245 页)。

以溶液的 pH 值为纵坐标，以 NaOH 加入量为横坐标作图，即可得强碱滴定强酸的滴定曲线。如下图所示：

观察滴定曲线可看出：

- ①NaOH 从 0~19.98mL, pH 从 1.0 增加 4.3,  $\Delta\text{pH}=3.3$ , 不显著渐变;
- ②在理论终点附近, NaOH 从 19.98~20.02mL, pH 从 4.3 增加到 9.7,  $\Delta\text{pH}=5.4$ , 近 5.4 个 pH 单位, 即突跃范围。
- ③理论终点以后, pH 主要由过量 NaOH 定。

突跃现象：理论终点附近溶液 pH 所发生的突跃。

突跃范围：4.3~9.7。

指示剂的选择依据：理论终点变色为最理想，但实际上在 pH4.3~9.7 可以变色的指示剂都可以保证测定结果的准确性。

查 p240 页表 7-2 得到常见的酸碱指示剂的变色范围：

酚酞：8.3~10.0 （由无~红）

甲基红：4.6~6.3 （由红~黄）

甲基橙：3.1~4.4 （由红~橙）

#### 滴定突跃范围的大小与什么有关？

在同一体系下，滴定突跃范围与酸碱浓度有关。

例 1：计算 1mol/L NaOH 滴定 1mol/LHCl 20.00mL 突跃范围。

加入 19.98mLNaOH 时，还余有 0.02ml HCl 溶液。

$$[\text{H}^+] = \frac{0.02 \times 1.000}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

当加入 20.02mLNaOH 溶液时，

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 5.00 \times 10^{-6} = 2.0 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 10.7$$

突跃范围 pH=3.3~10.7，甲基橙作指示剂。

例 2：计算 0.1mol/LNaOH 滴定 0.1mol/LHCl 突跃范围。

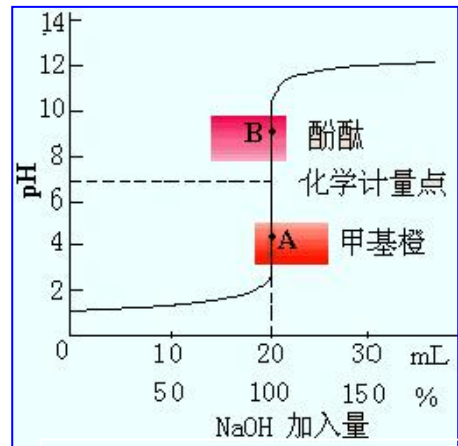


图 1 0.1000 mol/L NaOH 滴定 0.1 mol/L HCl 溶液的滴定曲线

到  
变化  
来决

突跃范围：pH= 4.3~9.7

例 3：计算 0.01mol/LNaOH 滴定 0.01mol/LHCl 突跃范围。

加入 19.98mLNaOH 时，还余有 0.02ml HCl 溶液。

$$[\text{H}^+] = \frac{0.02 \times 0.0100}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

**pH=5.30**

当加入 20.02mLNaOH 溶液时，

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.0100 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 5.00 \times 10^{-6} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}$$

**pH=9.7**

突跃范围：pH= 5.3~8.7，不能选用甲基橙作指示剂，可以选用酚酞、甲基红。

介绍图 7-4 (p245)。

**[总结]：酸碱浓度对突跃范围有直接影响。每差 10 倍浓度，突跃范围差 2 个 pH 单位。**

2、强碱滴定弱酸

有机原料乙酸总酸度的测定：



水解，理论终点时溶液呈碱性。



例： $c_{\text{NaOH}} = 0.1000\text{mol/L}$  (滴定管中)

$c_{\text{HAc}} = 0.1000\text{mol/L}$  (20ml 进行滴定)

(1) 滴定前：溶液的 pH 值



$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \quad \text{平衡时 } [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-]$$

$$[H^+] = \{ K_{HAc} \cdot [HAc] \}^{1/2} = \{ 1.8 \times 10^{-5} \times 0.1 \}^{1/2} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

$$pH=2.9$$

(2) 滴定开始到理论终点前:

复习缓冲溶液体系中 HAc ~ NaAc

$$pH = pK_{HAc} - \log \frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}}$$

推导如下:  $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$

$$K_{HAc} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \quad \text{平衡时 } [H^+] = [Ac^-]$$

$$[NaAc] \approx [Ac^-]$$

$$[H^+] = K_{HAc} \cdot \frac{[HAc]}{[NaAc]}$$

$$pH = pK_{HAc} - \log \frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}}$$

当加入 19.98mL NaOH 溶液时, 剩余 0.02ml HAc,

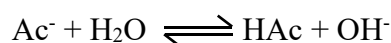
$$[HAc] = \frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 19.98} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[Ac^-] = \frac{0.1000 \times 19.98}{20.00 + 19.98} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

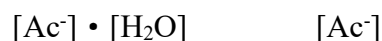
$$pH = -\log 1.8 \times 10^{-5} - \log \frac{5.0 \times 10^{-5}}{5.0 \times 10^{-2}} = 7.7$$

(3) 理论终点时

pH 值按 NaAc 水解公式计算



$$K_{\text{水解}} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{[HAc][OH^-]}{[NaAc]}$$



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAc}}} = \frac{[\text{HAc}] [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = K_{\text{水解}}$$

理论终点时:  $[\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$  ,  $[\text{Ac}^-] = c_{\text{NaAc}}$

$$\frac{[\text{OH}]^2}{c_{\text{NaAc}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAc}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \{ [K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{HAc}}] \cdot c_{\text{NaAc}} \}^{1/2} = \{ [1 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5}] \times (0.1000 \div 2) \}^{1/2}$$

$$= 5.4 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = 8.7$$

(4) 理论终点后: NaOH 抑制 NaAc 水解。

pH 由 NaOH 的量计算, 当 NaOH 的量 20.02ml 时:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 9.7$$

该法计算结果在表 7-5 (p250 页)。

由滴定曲线可以看出 (滴定曲线见 p251 图 7-5):

①起始点  $\text{pH} \neq 1$ 。

②突跃范围在  $\text{pH} = 7.7 \sim 9.7$ , 碱性范围。

③由于滴定一开始即有 NaAc 生成, 它抑制 HAc 离解, 使 pH 急剧增大。也即  $[\text{H}^+]$  降低。继续滴定时 HAc 浓度减少, NaAc 浓度相应增大, 形成缓冲溶液, pH 值增大速度减慢, 滴定曲线又呈现平坦状。接近终点时 HAc 量很少, 缓冲作用消失, 水解作用增强, pH 值急剧增大, 理论终点附近有较少的滴定突跃在碱性范围。

④理论终点后: NaOH 抑制 NaAc 水解, pH 值由 NaOH 来决定。

突跃范围的影响:

- ①溶液浓度（酸和碱）大，范围大。
- ②弱酸电离常数  $K_a$  的大小及影响结果:

$K_a$  越大 → 突跃范围越大;

$K_a$  越小 → 突跃范围越小。

判断公式:

若  $C_{\text{酸}} \cdot K_{\text{酸}} \leq 10^{-8}$  时, 无法进行滴定, 无明显突跃范围, 指示剂无法确定滴定终点。

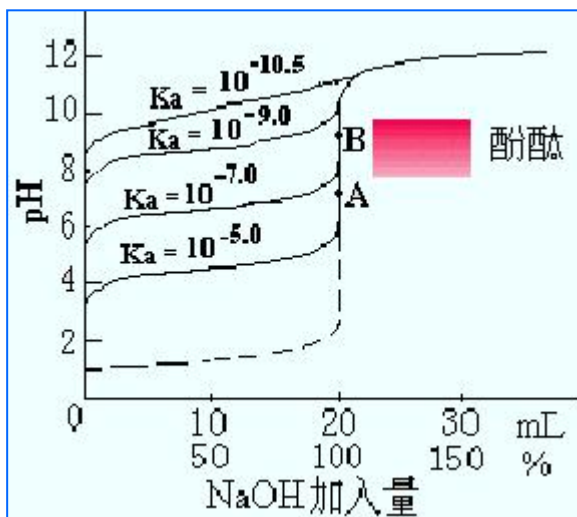
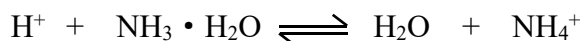


图 2 NaOH 溶液滴定不同弱酸溶液的滴定曲线

### 3、强酸滴定弱碱

以 0.1000mol/L HCl 溶液滴定 20.00mL 0.1000mol/L 氨水为例。



(1) 滴定前  $[OH^-] = \sqrt{K_{NH_3 \cdot H_2O} \times [NH_3 \cdot H_2O]}$

(2) 滴定开始到理论终点前

$$[OH^-] = K_{NH_3 \cdot H_2O} \times \frac{[NH_3 \cdot H_2O]}{[NH_4^+]}$$

(3) 理论终点时:

$$[H^+] = \{ [K_{H_2O} / K_{NH_3 \cdot H_2O}] \times C_{NH_4Cl} \}^{1/2}$$

(4) 理论终点后

$$[H^+] = \frac{V_{\text{酸过量}}}{V_{\text{总量}}} \cdot C_{\text{酸}}$$

讲解表 7—6, 绘成图 7—7, 讲解的具体内容:

- ①与强碱溶液滴定弱酸的滴定曲线相似, 只是 pH 变化相反。
- ②理论终点  $pH = 5.3$ , 滴定突跃范围是  $6.3 \sim 4.3$ , 因此只能选择酸性区域内变色指示剂, 甲基红、溴酚蓝等。
- ③滴定突跃范围受碱的强度 ( $K_a$ ) 和浓度 ( $C_{\text{碱}}$ ) 影响, 由  $C_{\text{碱}} \cdot K_{\text{碱}} \geq 10^{-8}$  决定。

### 4、多元酸的滴定

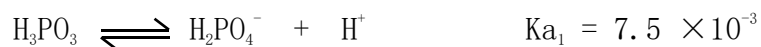
多元酸滴定的原则是什么?

- ①当  $C_{\text{酸}} \cdot K_{\text{酸}1} \geq 10^{-8}$  时, 这一级离解  $[H^+]$  可以被滴定。
- ②  $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$  则第一级离解  $[H^+]$  被滴定, 出现滴定突跃。较后离解即较弱的那

一级离解的  $H^+$  后被滴定，滴定的突跃取决于  $C \cdot K_a \geq 10^{-8}$ 。

③  $K_{a1}/K_{a2} < 10^5$ ，滴定时两个滴定突跃将混在一起，这时只有一个滴定突跃。

按照上述原则，以磷酸为例，说明该原则的应用：



当 0.1000mol/L NaOH 溶液滴定 0.1000mol/L  $H_3PO_4$  溶液时：

$$(1) c \cdot K_{a1} = 0.1000 \times 7.5 \times 10^{-3} > 10^{-8}$$

$$K_{a1}/K_{a2} = 7.5 \times 10^{-3}/6.2 \times 10^{-8} > 10^4$$

因此可以中和第一步离解的  $H^+$ ，得到第一步突跃。

$$(2) c \cdot K_{a2} \approx 10^{-8}$$

$$K_{a2}/K_{a3} = 6.2 \times 10^{-8}/4.8 \times 10^{-13} > 10^5$$

因此可以中和第二步离解的  $H^+$ ，得到第二步突跃。

$$(3) c \cdot K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13} \cdot 0.1000 < 10^{-8}$$

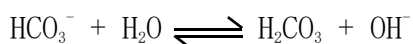
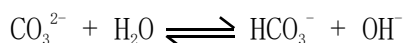
滴定无明显突跃，不能继续滴定。

介绍 p257 页的滴定曲线，选指示剂。

介绍草酸和邻苯二甲酸的情况。

5、盐类滴定：（介绍  $Na_2CO_3$ ）

$Na_2CO_3$  强碱弱酸盐，其水溶液显碱性，可以用强酸滴定。



第一理论终点  $pH = 8.3$ （计算）

由于  $NaHCO_3$  具有一定缓冲作用，所以滴定突跃不明显。

第二理论终点  $pH = 3.9$ ，可选甲基橙为指示剂。

介绍 P259 页图 7-9 滴定曲线及  $Na_2CO_3$  滴定特点。

注意：由于在滴定过程中形成  $CO_2$  的饱和溶液，而使滴定终点提前出现，通常在滴定至近终点时，加热煮沸除去  $CO_2$  冷却后再滴定到终点。

第一理论终点  $V_{HCl1} =$  第二理论终点  $V_{HCl2}$



$$n_{(1/2 Na_2CO_3)} = n_{(HCl)}$$

$$m_{(Na_2CO_3)} / M_{(1/2 Na_2CO_3)} \times 1000 = C_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)}$$

$$C_{(HCl)} = m_{(Na_2CO_3)} / V_{(HCl)} \cdot M_{(1/2 Na_2CO_3)} \times 1000$$

### 三、酸碱滴定法应用实例

- 1、胶粘剂碱度的测定
- 2、混合碱的测定
- 3、油脂中酸价的测定

课程名称	分析化学		专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学			
授课题目	4.5 酸碱标准溶液的配制与标定			
授课学时	2 节 ( )；3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；其它 ( )			
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；实验 ( )；见习 ( )；实训 ( )；其它 ( )			
教学目的	酸碱标准溶液的配制与标定			
教学重点	酸碱标准溶液的配制与标定			
教学难点	酸碱标准溶液的配制与标定			
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；讨论 ( )；指导 ( )；示教 ( )；其它 ( )			
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( <input checked="" type="checkbox"/> )；Author ware ( )；其它 ( )		
	无 ( )			
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；模型 ( )；标本 ( )；实物 ( )；音像 ( )；其它 ( )			
教学过程 时间安排	酸碱标准溶液的配制与标定			
思 考 题	如何选择好指示剂？			
作 业				
教学后记	<b>讲课后评：</b> 酸碱滴定法是化学分析法的基础，要把理论讲透，这对今后其它滴定法的学习是有好处的。			

课程名称	分析化学		专业班级	分析检验技术
------	------	--	------	--------

教材名称	分析化学	
授课题目	5.1 概述 5.2 配位解离平衡及影响因素	
授课学时	2 节 ( ) ; 3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 其它 ( )	
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )	
教学目的	配位滴定反应应具备的条件 EDTA 性质及其配合物 配位反应主反应与副反应的稳定常数 副反应及副反应系数	
教学重点	配位反应主反应与副反应稳定常数	
教学难点	副反应及副反应系数	
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )	
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( <input checked="" type="checkbox"/> ); Author ware ( ) ; 其它 ( )
	无 ( )	
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )	
教学过程 时间安排	配位滴定反应应具备的条件 EDTA 性质及其配合物 配位反应主反应与副反应的稳定常数 副反应及副反应系数	
思考题	如何控制副反应	
作 业		

## 一、方法简介

复习无机化学内容：



**配位键和离子键**

命名：硫酸四氨合铜

配位体：NH<sub>3</sub>

配位数：4

配位原子：N

1、配位滴定法 (coordinative titration)：以配位反应为基础的滴定分析法。

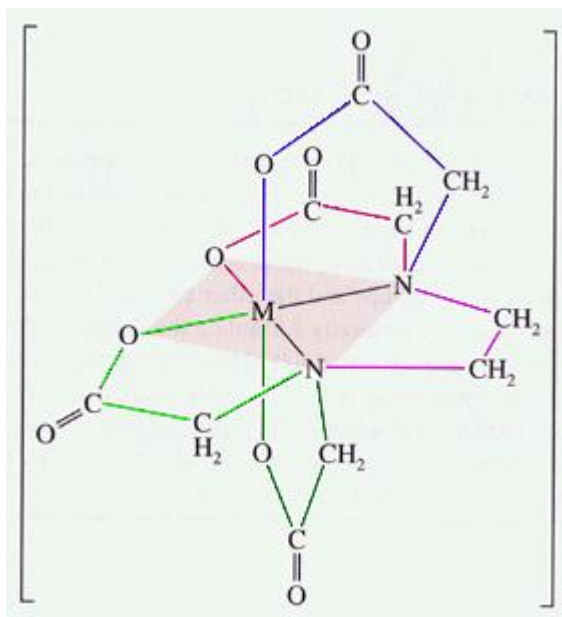
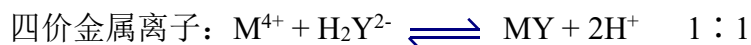
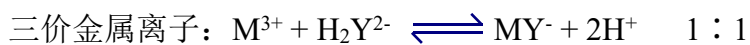
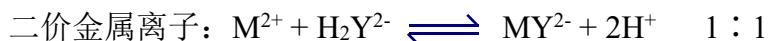
2、作为配位滴定的反应必须符合的条件：

- ① 生成的配合物要有确定的组成，即中心离子与配位剂严格按一定比例化合。
- ② 生成的配合物要有足够的稳定性。



2、EDTA 与金属离子配位的特点：

①EDTA 与金属离子配位基本上按 1：1 的关系配位，同时释放出 2 个 H<sup>+</sup>。



②EDTA 与金属离子配位形成具有五节环结构稳定的配合物。

③具有环形（五元环，六元环）结构的配合物称为螯合物。

螯合物：五元环或六元环的螯合物稳定，很多螯合物具有鲜明的颜色。

### 三、配位平衡

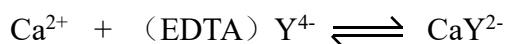
1、配合物的稳定常数



$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad K_{稳} = K_{MY} \quad (\text{配合物稳定常数})$$

$K_{MY}$  越大，配合物越稳定。

例：MY 型（1：1）配合物



$$\text{当平衡时} \quad K_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} = 4.90 \times 10^{10}$$

$$K_{\text{稳}} = \log K_{\text{CaY}_2} = 10.69$$

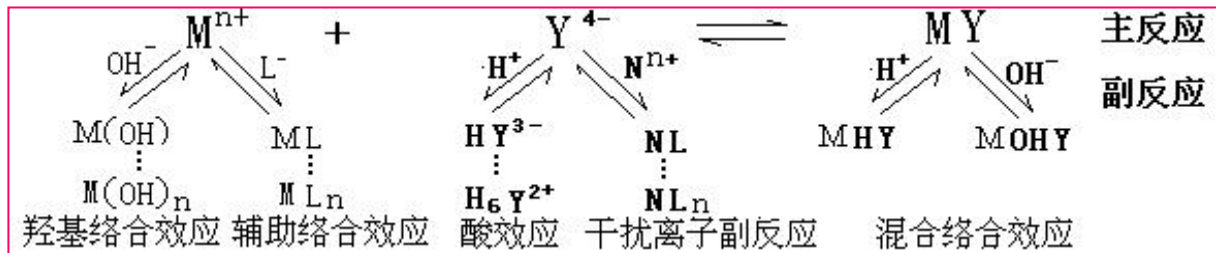
介绍:  $K_{\text{不稳}} = 1/K_{\text{稳}}$

MY<sub>n</sub> 型 (1:n) 配合物不作介绍。

介绍表 7-8 EDTA 配合物的  $\log K_{\text{MY}}$  值。

## 2、配位反应中的主反应和副反应

配位反应除主反应外还可能存在副反应。



如果有副反应存在,  $K_{\text{MY}}$  就不能反应 M 与 Y 配位时的实际情况。

## 3、酸效应和酸效应系数

酸效应: 由于  $\text{H}^+$  的存在, 使 M 与 Y 的主反应的配合能力下降, 这种现象称为酸效应。

酸效应应用: 为了防止干扰离子干扰可以利用酸度的改变, 使干扰离子和 EDTA 配位, 作为掩蔽剂。掩蔽剂是用来消除某些离子的干扰。

酸效应大小用酸效应系数  $\alpha_{\text{Y(H)}}$  来描述。

$$\alpha_{\text{Y(H)}} = \frac{[\text{Y}']}{[\text{Y}]}$$

$[\text{Y}]$  为游离的  $[\text{Y}^{4-}]$  的浓度, 起配合作用的平衡浓度;

$[\text{Y}']$  为未与 M 配位的 EDTA 的总浓度。

$$[\text{Y}'] = [\text{Y}] + [\text{HY}] + [\text{H}_2\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_5\text{Y}] + [\text{H}_6\text{Y}]$$

$$\alpha_{\text{Y(H)}} = \frac{[\text{Y}']}{[\text{Y}]} = \frac{[\text{Y}] + [\text{HY}] + [\text{H}_2\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_5\text{Y}] + [\text{H}_6\text{Y}]}{[\text{Y}]}$$

在一定 pH 值下,  $[\text{Y}']$  与  $[\text{Y}]$  之间有一系数关系, 该系数大小与 pH 有直接关系。

$\alpha_{\text{Y(H)}}$  越大, 表示参加配位反应 Y 的浓度越小, 副反应越严重;

$\alpha_{\text{Y(H)}}=1$  时, 表示 EDTA 全部以 Y 的形式存在, 此时  $\text{H}^+$  没有引起副反应。

介绍表 7-9 不同 pH 值时的  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}$ 。

## 4、配合物的条件稳定常数 (又称表观稳定常数)

pH 越小  $\alpha_{\text{Y(H)}}$  越大, 即  $[\text{Y}]$  越低。

酸度不同，EDTA 与金属离子的配合能力就不同了。

把  $\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y]_{\text{总}}}{[Y]}$  带入  $K_{MY}$

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M] \cdot [Y]} = \frac{[MY] \cdot \alpha_{Y(H)}}{[M] \cdot [Y']} = K'_{MY} \cdot \alpha_{Y(H)}$$

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

式中  $K'_{MY}$  称为条件稳定常数，随酸度增大而减小。

例：已知  $\log K_{MgY} = 8.70$

在 pH=10 时， $\log \alpha_{Y(H)} = 0.45$

$$\log K'_{MgY} = \log K_{MgY} - \log \alpha_{Y(H)} = 8.70 - 0.45 = 8.25$$

在 pH=5 时， $\log \alpha_{Y(H)} = 6.45$

$$\log K'_{MgY} = \log K_{MgY} - \log \alpha_{Y(H)} = 8.70 - 6.45 = 2.25$$

由上述例题可见：pH 值与  $\log K'_{MY}$  之间关系，因此实际工作中用条件稳定常数更能说明配合物在某一 pH 时的实际稳定程度。

条件稳定常数： $K'_{MY} \rightarrow K_{MY'} \rightarrow K_{M'Y} \rightarrow K_{M'Y'}$

### 5、准确滴定的判别式

配位滴定要求测定误差在一定范围内，测定达到一定准确度，要求配位反应能够定量地完成。要求必须符合  $\log c \cdot K'_{MY} \geq 6$ ，以此作为金属离子能否用配位滴定法测定的依据。

课程名称	分析化学	专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学		
授课题目	5.3 配位滴定法原理 5.4 金属指示剂		
授课学时	2 节 ( )；3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；实验 ( )；见习 ( )；实训 ( )；其它 ( )		

教学目的	滴定曲线 影响滴定突跃的因素 单一离子直接准确滴定的条件、单一离子滴定适宜的酸度范围 金属指示剂的作用原理、具备条件、使用时可能出现的问题	
教学重点	滴定曲线、金属指示剂的作用原理、	
教学难点	单一离子直接准确滴定的条件、单一离子滴定适宜的酸度范围	
教学方法	讲授 (√); 讨论 ( ); 指导 ( ); 示教 ( ); 其它 ( )	
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√); Author ware ( ); 其它 ( )
	无 ( )	
教学资源	多媒体 (√); 模型 ( ); 标本 ( ); 实物 ( ); 音像 ( ); 其它 ( )	
教学过程 时间安排	滴定曲线 影响滴定突跃的因素 单一离子直接准确滴定的条件、单一离子滴定适宜的酸度范围 金属指示剂的作用原理、具备条件、使用时可能出现的问题	
思考题	金属指示剂可能出现的问题及措施	
作业		

## 6、EDTA 酸效应曲线

设金属离子浓度为 0.02mol/L，则滴定要求

$$\log K_{MY'} \geq 8 \quad (1)$$

$$\log K_{MY'} = \log K_{MY} - \log \alpha_{Y(H)} \quad (2)$$

$$\log \alpha_{Y(H)} = \log K_{MY} - \log K_{MY'} \quad (3)$$

将①代入③中  $\log \alpha_{Y(H)} \leq \log K_{MY} - 8$

将 p229 页表 7-8 EDTA 配合物的  $\log K_{MY}$  值代入公式中即可。

例：求 EDTA 滴定  $Zn^{2+}$  的最高允许的酸度。

解：按  $Zn^{2+}$  为 0.02mol/L 来考虑，由  $\log \alpha_{Y(H)} \leq \log K_{MY} - 8$

计算最高允许酸度： $\log \alpha_{Y(H)} = \log K_{MY} - 8$

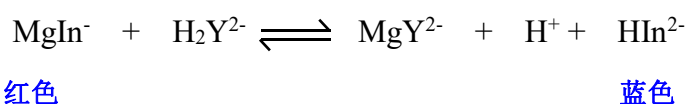
即： $\log \alpha_{Y(H)} = 16.5 - 8 = 8.5$

查表 7-9 不同 pH 值时的  $\log \alpha_{Y(H)}$  得：

当  $\log \alpha_{Y(H)} = 8.5$  时，最高 pH 为 4.0。



稳定的配合物  $MgY^{2-}$ 。



当溶液由红色变为蓝色时即为滴定终点。

## 2、金属指示剂应具备的条件

- (1) 显色配合物 ( $MIn$ ) 与指示剂 ( $In$ ) 的颜色显著不同。
- (2) 显色反应灵敏、迅速，有良好的变色可逆性。
- (3) 显色配合物的稳定性要适当。

例如：稳定性  $MgIn^- < MgY^{2-}$ ，颜色由红变为蓝色。

金属离子与指示剂所形成配合物要符合： $\log K_{MIn'} > 4$

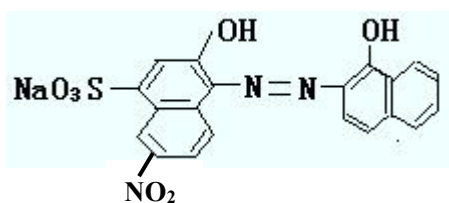
同时还要求： $\log K_{MY'} - \log K_{MIn'} \geq 2$

3、封闭现象：有时金属指示剂与某些金属离子形成极稳定化合物，达到等当点后，过量 EDTA 并不能夺取金属指示剂有色配合物中金属，因而使指示剂在等当点附近没有颜色变化，这种现象称为指示剂的封闭现象。

例如：用 EDTA 滴定  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  时，以测定水的硬度。 $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  等离子存在对测定有干扰，若加入三乙醇胺使之与  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  离子形成更稳定的配合物，则  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  等离子被三乙醇胺所掩蔽，而不发生干扰，使封闭现象消失。

## 4、常用金属指示剂：

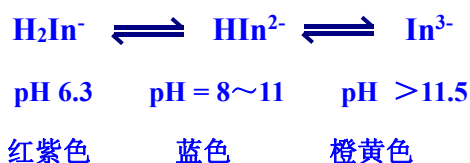
### (1) 铬黑 T (EBT)



### 1- (1-羟基-2-萘偶氮基) -6-硝基-2-萘酚-4-磺酸钠

铬黑 T 为黑褐色粉末，略带金属光泽，溶于水后结合在磺酸根上的  $Na^+$  全部电离，以阴离子形式存在于溶液中。

铬黑 T 以  $H_2In^-$  表示。

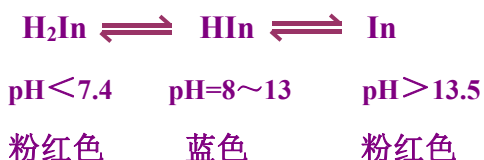


铬黑 T 与许多金属离子形成红色配合物，为使滴定终点颜色变化明显，则要求 pH 在 9~10 之间为最佳，颜色由红色变到蓝色。而  $pH < 8$  或  $pH > 11$ ，配合物颜色与指示剂

颜色相似不宜使用。

(2) 钙指示剂 (NN)

钙指示剂为深棕色粉末，溶于水为紫色，在水溶液中不稳定，通常与 NaCl 固体粉末配成混合物使用。



当  $\text{pH} = 13$ ，钙指示剂与  $\text{Ca}^{2+}$  形成红色配合物，可用于测定钙镁混合物中的，终点由红变为蓝色，颜色变化敏锐。

介绍表 7-10 常见金属指示剂，7-12 常用的掩蔽剂。

课程名称	分析化学		专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学			
授课题目	5.5 提高配位滴定选择性的方法 5.6 应用			
授课学时	2 节 ( )；3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；其它 ( )			
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；实验 ( )；见习 ( )；实训 ( )；其它 ( )			
教学目的	控制溶液的酸度 掩蔽和解蔽的方法 化学分离法 选用其他配位滴定剂			
教学重点	控制溶液的酸度			
教学难点	控制溶液的酸度			
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；讨论 ( )；指导 ( )；示教 ( )；其它 ( )			
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( <input checked="" type="checkbox"/> )；Author ware ( )；其它 ( )		
	无 ( )			
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；模型 ( )；标本 ( )；实物 ( )；音像 ( )；其它 ( )			
教学过程 时间安排	控制溶液的酸度 掩蔽和解蔽的方法 化学分离法 选用其他配位滴定剂			
思考题	如何提高配位滴定选择性			
作 业				

教学后记	难度大的知识点增加案例讲解
------	---------------

课程名称	分析化学	专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学		
授课题目	6.1 氧化还原反应		
授课学时	2 节 ( ) ; 3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目的	1、掌握氧化还原滴定法分类及各种方法的反应实质。 2、了解氧化还原滴定法和酸碱滴定法的异同点。 3、明确严格控制反应测定结果的关键。		
教学重点	氧化还原滴定法分类及各种方法的反应实质		
教学难点	氧化还原滴定法分类及各种方法的反应实质		
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 讨论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( <input checked="" type="checkbox"/> ); Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
教学过程 时间安排	特点 条件电极电位 氧化还原进行的程度 影响氧化还原反应速度的因素		
思 考 题	如何严格控制反应条件		
作 业			
教学后记	理论多联系实践		

## 一、方法简介

### 1、氧化还原滴定法的分类：

氧化还原滴定法：以氧化还原反应为基础的滴定分析方法。

标准溶液：氧化剂——测定还原性物质含量。

还原剂——测定氧化性物质含量。

氧化还原滴定法： { 高锰酸钾法

重铬酸钾法

碘量法

溴酸钾法

氧化还原滴定法的特点及与酸碱滴定法的比较:

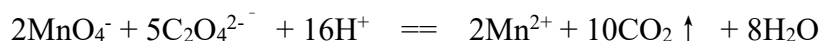
①酸碱滴定法是离子互换反应, 反应历程简单、快速。

②氧化还原滴定法是电子转移反应, 反应复杂、反应速度快慢不一、受外界条件影响较大。

**比较结果: 氧化还原滴定法需要控制反应条件, 使其符合滴定分析的要求**

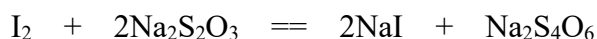
2、氧化还原滴定法滴定终点的确定

①标准溶液自身做指示剂



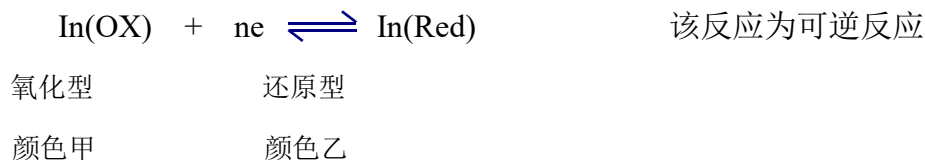
高锰酸钾为紫色, 极稀溶液中呈无色。过量的半滴  $\text{KMnO}_4$ , 溶液变粉色。

②专属指示剂

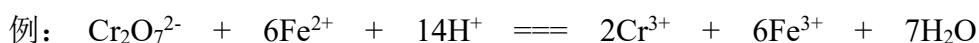


稍过量的碘标准溶液与溶液中的淀粉指示剂形成浅蓝色。

③氧化还原指示剂



标准溶液是氧化剂时, 指示剂本身为还原型, 被测定的物质为还原性物质。



标准溶液:

指示剂: 二苯胺磺酸由无色的还原型—红紫色氧化型。

指示剂的选择: 指示剂的变色点电位值在滴定终点附近。

指示剂的标准电极电位和终点电位越接近误差越小。

介绍表 7—12 常用的氧化还原指示剂。

## 第七章 氧化还原滴定法

氧化还原滴定法 (Redox Titration) 是滴定分析中应用最广泛的方法之一。它是溶液中氧化剂与还原剂之间的电子转移为基础的一种滴定分析方法。

可以用来进行氧化还原滴定的反应很多。

根据所应用的氧化剂和还原剂，可将氧化还原滴定法分为：

高锰酸钾法、

重铬酸钾法、

碘量法、

铈量法、

溴酸盐法、

钒酸盐法等。

利用氧化还原法，不仅可以测定具有氧化性或还原性的物质，而且还可以测定能与氧化剂或还原剂定量反应形成沉淀的物质。因此，氧化还原法的应用范围很广泛。

**氧化还原反应与酸碱反应和络合反应不同。**

酸碱反应和络合反应都是基于离子或分子的相互结合。反应简单，一般瞬时即可完成。

氧化还原反应是基于电子转移的反应，比较复杂，反应常是分步进行的，需要一定时间才能完成。

因此，必须注意反应速度，特别是在应用氧化还原反应进行滴定时，更应注意滴定速度与反应速度相适应。

氧化还原反应，除了发生主反应外，常常可能发生副反应或因条件不同而生成不同产物。因此，要考虑创造适当的条件，使它符合满足分析的基本要求。

## 第一节 氧化还原平衡

### 一、条件电位

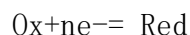
氧化剂和还原剂的强弱，可以用有关电对的标准电极电位（简称标准电位）来衡量。

电对的标准电位越高，其氧化型的氧化能力就越强；反之电对的标准电位越低，则其还原型的还原能力就越强。

因此，作为一种还原剂，它可以还原电位比它高的氧化剂。根据电对的标准电位，可以判断氧化还原反应进行的方向、次序和反应进行的程度。

但是，标准电极电位（ $E^0$ ）是在特定条件下测得的，其条件是，温度  $25^\circ\text{C}$ ，有关离子浓度（严格的讲应该是活度）都是  $1\text{mol/L}$ （或其比值为 1），气体压力为  $1.013 \times 10^5\text{Pa}$ 。

如果反应条件（主要是离子浓度和酸度）改变时，电位就会发生相应的变化，对于下述氧化还原半电池反应：



其电极电位  $E$ ，可用能斯特方程式表示：

$$E = E^{\ominus}_{\text{Ox/Red}} + (0.059/n) \lg [\text{Ox}] / [\text{Red}] \quad (1)$$

当  $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1 \text{ mol/L}$  时， $\lg [\text{Ox}] / [\text{Red}] = 0$ ，

在此情况下， $E = E^{\ominus}$ ，

因此，标准电极电位是氧化型和还原型的浓度相等，相对于标准氢电极的电位。

由式（1）可以看出，影响电位  $E$  的因素是：

- （一）氧化还原电对的性质，决定  $E^{\ominus}$  值的大小；
- （二）氧化型和还原型的浓度，即有关离子（包括  $\text{H}^+$ ）浓度大小及其比值。
- （三）利用能斯特方程式，可以计算各种可逆均相氧化还原半电池的电位。

考虑到离子强度，式（1）应写成下式：

$$E = E^{\ominus}_{\text{Ox/Red}} + (0.059/n) \lg a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}} \quad (2)$$

式中， $a_{\text{Ox}}$ 、 $a_{\text{Red}}$  分别代表氧化型和还原型的活度； $n$  为半电池中  $1 \text{ mol}$  氧化剂或还原剂电子的转移数。由式（2）可见，电对的电极电位与存在于溶液中氧化型和还原型的活度有关。

根据电对的电极电位来研究氧化还原反应时，首先必须明确电对的氧化型和还原型，然后才能正确地确定其标准电极电位。

**在应用能斯特方程式时还应注意下述两个因素：**

首先，通常知道的是溶液中浓度而不是活度，为简化起见，往往将溶液中离子强度的影响加以忽略。

其次，当溶液组成改变时，电对的氧化型和还原型的存在形式也往往随之改变，从而引起电极电位的改变。

因此，当利用能斯特方程式计算有关电对的电极电位时，如果采用该电对的标准电极电位，不考虑离子强度及氧化型和还原型的存在形式，则计算结果与实际情况就会相差较大。

对于一般反应式，考虑活度和副反应可写成：

$$E = E_{OX/Red} + (0.059/n) \lg \gamma_{OX} c_{OX} \alpha_{Red} / \gamma_{Red} c_{Red} \alpha_{OX} \quad (3)$$

$$\text{令 } E_{fOX/Red} = E_{OX/Red} + (0.059/n) \lg \gamma_{OX} \alpha_{Red} / \gamma_{Red} \alpha_{OX} \quad (4)$$

$$\text{则： } E = E_{fOX/Red} + (0.059/n) \lg c_{OX} / c_{Red}$$

式子（4）即为条件电位（conditional potential）的定义式，

它表示特定条件下，氧化型与还原型的浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，校正了各种影响因素后的实际电极电位，在条件不变时，为一常量。

标准电极电位与条件电位的的关系，与络合反应中绝对形成常数  $K$  和条件形成常数  $K'$  的关系相似。显然，分析化学中引入条件电位之后，处理实际问题就比较简单，也比较符合实际情况。

可是，到目前为止，还有许多体系的条件电位没有测量出来。当缺少相同条件下的条件电位值，可采用条件相近的条件电位值。但是，对于尚无条件电位数据的氧化还原电对，只好采用标准电位来作粗略的近似计算。

但应指出，在许多情况下，上述条件不一定都满足，故  $E_{f}$  值并不真正是常数。因此，我们用  $E_{f}$  值所进行的计算，也具有近似的性质。

本书在处理有关氧化还原反应的电位计算问题时，为了讨论问题的方便，一般仍采用标准电极电位。

**例 7-1** 计算  $1 \text{ mol/L HCl}$  溶液,  $c_{\text{Ce(IV)}} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $c_{\text{Ce(III)}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  时  $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$  电对的电极电位。

**解：**查附表 11，

半反应  $\text{Ce(IV)} + e^- = \text{Ce(III)}$  在  $1 \text{ mol/L HCl}$  介质中的  $E_{f} = 1.28 \text{ V}$ ，则

$$\begin{aligned} E &= E_{f\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}} + 0.059 \lg [c_{\text{Ce(IV)}} / c_{\text{Ce(III)}}] \\ &= 1.28 \text{ V} + 0.059 \lg 1.00 \times 10^{-2} / 1.00 \times 10^{-3} \\ &= 1.34 \text{ V} \end{aligned}$$

**例 7-2**

计算在  $2.5 \text{ mol/L HCl}$  溶液中，用固体亚铁盐将  $0.100 \text{ mol/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  还原至一半时溶液的电极电位。

**解：**溶液的电极电位就是  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  电极电位。

其半反应为： $\text{Cr}^{2+} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

附录一及表 11 中没有该电对相应的条件电位值，可采用相近  $3\text{mol/L}$  的介质中的  $E_0^f$  代替， $E_0^f = 1.08\text{V}$ 。

当  $0.100\text{mol/L}$   $\text{Cr}^{2+}$  被还原至一半时： $c_{\text{Cr}(\text{VI})} = 0.5 \times 0.100\text{mol/L} = 0.0500\text{mol/L}$

$$c_{\text{Cr}(\text{III})} = 2 \times 0.0500\text{mol/L} = 0.100\text{mol/L}$$

故  $E = E_0^f_{\text{Cr}(\text{VI})/\text{Cr}(\text{III})} + (0.059/6) \times \lg c_{\text{Cr}(\text{VI})}/c_{\text{Cr}(\text{III})}^2$

$$= 1.08 + (0.059/6) \times \lg 0.0500/(0.100)^2$$

$$= 1.09\text{V}$$

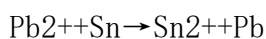
## 二、影响条件电位的因素

在标准状况下，可根据氧化还原反应中两个电对的电位的大小，或通过有关氧化还原电对电位的计算，可以大致判断氧化还原反应进行的方向。但是，在实际工作中，情况是复杂的，当外界(如温度、酸度、浓度等)发生变化时，氧化还原电对的电位也将受到影响，因而有可能影响氧化还原反应进行的方向。

在氧化还原反应中，氧化剂和还原剂的浓度不同，电位也就不同。因此，改变氧化剂或还原剂的浓度，可能改变氧化还原反应的方向。

例如，已知  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14\text{V}$ ， $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13\text{V}$ 。

当  $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 1\text{mol/L}$  时， $\text{Pb}^{2+}$  能氧化  $\text{Sn}$ ，即下列反应从左向右进行：

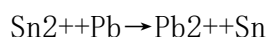


如果  $[\text{Sn}^{2+}] = 1.0\text{mol/L}$ ， $[\text{Pb}^{2+}] = 0.10\text{mol/L}$ ，根据能斯特方程式得：

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14 + 0.059/2 \lg(1) = -0.14\text{V}$$

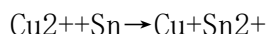
$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13 + 0.059/2 \lg(0.1) = -0.16\text{V}$$

此时， $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} > E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}$ ，所以， $\text{Sn}^{2+}$  能氧化  $\text{Pb}$ ，即反应按下列方向进行：



应该指出，只有当两电对的标准电极电位  $E^\ominus$  (或条件电位  $E_0^f$ ) 相差很小时，才能比较容易地通过改变氧化剂或还原剂的浓度来改变反应的方向。在上述氧化还原反应中，两电对的  $E_0$  之差仅有  $0.01$  伏，所以只要使  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度降低  $10$  倍，即可引起反应方向的改变。如果两个电对的  $E_0$  (或  $E_0^f$ ) 相差较大时，则难以通过改变物质的浓度来改变反应的方向。

例如：Sn 能使  $\text{Cu}^{2+}$  还原为 Cu 的反应：



由于  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34$  伏， $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14$  伏，

两者相差 0.48 伏。通过计算求得  $\text{Cu}^{2+}$  浓度需降低至约  $1.0 \times 10^{-17} \text{mol/L}$  时，才能使反应向相反的方向进行，这在实际上是没有意义的。

通常，利用沉淀或络合反应，可以使电对中的其一组分生成沉淀或络合物，降低其浓度，从而引起反应方向的改变，现分别讨论于后。

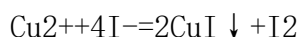
### （一）离子强度

由条件电位的定义式，对同一电对，离子强度不同，条件电也不同。但在实际计算中，由于活度系数不易计算，可近似认为等于 1

### （二）沉淀的生成

如果在氧化还原反应平衡中，加入一种可与氧化型或还原型形成沉淀的沉淀剂时，将会改变体系的标准电位或条件电位，就有可能影响反应进行的方向。

例如在某一电对中加入一种沉淀剂，则可能会使氧化型或还原型的浓度发生改变，从而使电极电位发生变化。如碘量法测定  $\text{Cu}^{2+}$  的含量的实验所基于的反应是：



从标准电极电位判断， $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.16\text{V} < E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.54\text{V}$ ，似乎应当是  $\text{I}_2$  氧化  $\text{Cu}^+$ ，而事实上是  $\text{Cu}^{2+}$  氧化  $\text{I}^-$ 。原因是  $\text{Cu}^+$  生成了溶解度很小的  $\text{CuI}$  沉淀，从而是铜电对的标准电位显著提高。

### （三）络合物的形成

络合物的形成，同样能影响氧化还原反应的方向。因为它能改变平衡体系中某种离子的浓度，所以也能改变有关氧化还原电对的标准电位(或 E)。因此，在氧化还原反应中，加入能与氧化型或还原型生成络合物的络合剂时，由于氧化型或还原型的相对浓度发生了变化，从而改变了该体系的标准电位或条件电位。所以，也必然引起氧化还原反应方向的改变。

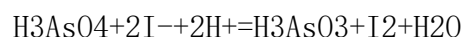
### （四）溶液的酸度

有些氧化剂的氧化作用必须在酸性溶液中才能发生，而且酸度越大其氧化能力越强。例如  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  等。

酸度对氧化还原反应方向的影响，大体可分为两种类型，即  $H^+$  直接参加反应的影响及  $H^+$  与氧化型或还原型结合成难离解的化合物的影响。

### 1. $H^+$ 参加反应的影响

许多有  $H^+$  或  $OH^-$  参加的氧化还原反应变化时，就有可能改变反应进行的方向。应该注意，酸度对反应方向的影响和物质浓度对反应方向的影响一样，只有当两个电对的  $E_0$  (或  $E_0'$ ) 值相差很小时，才能比较容易地通过改变溶液的酸度来改变反应的方向。如：

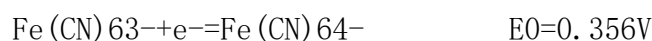


$[H^+] = 1.0 \text{ mol/L}$  时，反应正向进行，而酸度降低反应方向相反。

### 2. $H^+$ 与氧化型或还原型结合成难离解化合物的影响

有些电对的电极电位，从表面上来看似乎与  $H^+$  浓度无关。

例如



从其半电池反应来看，虽然没有  $H^+$  参加反应、但实际上，当溶液的 pH 值小于 4 时，其电极电位却迅速增大，这是由于  $HFe(CN)_6^{3-}$  是一种较弱的酸。

在  $pH < 4$  的情况下， $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$  的比值随着溶液中  $H^+$  浓度的增大而加大，因此  $E$  也显著增大。当  $pH > 4$  时，则溶液的  $H^+$  对此电对的电极电位无影响。

## 三、氧化还原反应进行的次序

在分析工作的实践中，经常会遇到溶液中含有不止一种还原剂或不止一种氧化剂的情形。例如，测定  $Fe^{3+}$  时，通常先用  $SnCl_2$  还原  $Fe^{3+}$  为  $Fe^{2+}$ ，而  $Sn^{2+}$  总是要过量的，因此，溶液中就有  $Sn^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  两种还原剂。若用  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液滴定该溶液时，由下列标准电位可以看出， $Cr_2O_7^{2-}$  是最强的氧化剂， $Sn^{2+}$  是最强的还原剂；滴加的  $Cr_2O_7^{2-}$  首先氧化  $Sn^{2+}$ ，只有将  $Sn^{2+}$  完全氧化后，才能氧化  $Fe^{2+}$ 。因此，在用  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液滴定  $Fe^{2+}$  前，应先将过量的  $Sn^{2+}$  除去。

上例清楚地说明，溶液中同时含有几种还原剂时，若加入氧化剂，则首先与溶液中最强的还原剂作用。同样地，溶液中同时含有几种氧化剂时，若加入还原剂，则首先与溶液中最强的氧化剂作用。即在适宜的条件下，所有可能发生的氧化还原反应中，标准电极电位相差最大的电对间首先进行反应。因此，如果溶液中存在数种还原剂，而且各种还原剂电对的电极电位相差较大，又无其他反应干扰，则与其他几种滴定分析法的分步滴定类似，可用氧化剂分步滴定溶液中各种还原剂。

## 四、氧化还原反应进行的程度

在定性分析的学习中，遇到的氧化还原反应很多。但并非所有的氧化还原反应都能用于滴定分析。滴定分析要求氧化还原反应要能定量地完成。对于一般氧化还原反应，可以通过计算反应达到平衡时的平衡常数来了解反应进行的程度。

氧化还原反应的平衡常数  $K$ ，可以根据能斯特方程式，从两电对的标准电位或条件电位来求得。

一般氧化还原反应： $aOx_1 + bRed_2 = cRed_1 + dOx_2$

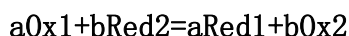
$$\lg K' = \lg \frac{c_{Red_1} c_{Ox_2}}{c_{Ox_1} c_{Red_2}} = n(E_{0f1}' - E_{0f2}') / 0.059V$$

式中， $E_{10f}$ 、 $E_{20f}$  为氧化剂、还原剂电对的条件电位，

$n$  为两电对转移电子数的最小公倍数

氧化还原反应的条件平衡常数  $K'$  值的大小是直接由氧化剂和还原剂两电对的条件电位之差决定的。

一般讲  $E_{10f}$ 、 $E_{20f}$  之差越大， $K'$  值也越大，反应进行得越完全。如  $E_{10f}$  和  $E_{20f}$  相差不大，则反应进行较不完全。那么  $K'$  值达到多大时，反应才能进行完全呢？现在以氧化剂  $Ox_1$  滴定还原剂  $Red_2$  的反应：



由于滴定分析的允许误差为 0.1%，在终点时反应产物的浓度必须大于或等于反应物原始浓度的 99.9%，即

$$[Ox_2] > 99.9\% C_{Red_2}, \quad [Red_1] > 99.9\% C_{Ox_1}$$

而剩下来的物质必须小于或等于原始浓度 0.1% 即

$$[Red_2] \leq 0.1\% C_{Red_2} \quad [Ox_1] \leq 0.1\% C_{Ox_1}$$

此时： $\lg K' \geq \lg(10^3)^{a+b}$

即  $n \Delta E' / 0.059 \geq 3(a+b) \quad \Delta E' \geq 3(a+b)0.059/n$

若  $n_1=n_2=1$ ，则， $a=b=1$ ， $n=1$ ， $\lg K' \geq 6$ ， $\Delta E' \geq 0.35V$

若  $n_1=2, n_2=1$ ，则， $a=1, b=2, n=2$ ， $\lg K' \geq 9$ ， $\Delta E' \geq 0.27V$

若  $n_1=1, n_2=3$ ，则， $a=3, b=1, n=3$ ， $\lg K' \geq 12$ ， $\Delta E' \geq 0.24V$

若  $n_1=n_2=2$ ，则， $a=b=1, n=2$ ， $\lg K' \geq 6$ ， $\Delta E' \geq 0.18V$

若  $n_1=2, n_2=3$ ，则， $a=3, b=2, n=6$ ， $\lg K' \geq 15$ ， $\Delta E' \geq 0.15V$

即两电对的条件电位之差，一般应大于 0.4 伏，这样的氧化还原反应，可以用于滴定分析。实际上，当外界条件(例如介质浓度、酸度等)改变时，电对的条件电位是要改变的，因此，只要能创造一个适当的外界条件，使两电对的条件电位差超过 0.4 伏，这样的氧化还原反应也能用于滴定分析了。

必须指出，某些氧化还原反应，虽然两个电对的标准电位相差足够大，也符合上述要求，但由于副反应的发生，使该氧化还原反应不能定量地进行，氧化剂和还原剂之间没有一定的当量关系(或摩尔比关系)。显然，这样的氧化还原反应仍不能用于滴定分析。如  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  的反应(在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在下)就是如此，虽说它们间电位的差值(0.95 伏)远远大于 0.4 伏，但由于  $\text{AsO}_3^{3-}$  只能将  $\text{MnO}_4^-$  还原为平均氧化数为 3.3 的 Mn(溶液为黄绿色或棕色)，因此，就不能用于滴定分析。

**习题 235-14.** 在  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  三种离子的混合物溶液中，欲将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ ，而又不使  $\text{Br}^-$  和  $\text{Cl}^-$  氧化在常用的氧化剂  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{KMnO}_4$  中应选择哪一种？

答：选用  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  氧化剂即能满足上述要求，因为：

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771\text{V}$$

$$E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1.395\text{V} \quad E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1.087\text{V}$$

$$E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.621\text{V}$$

又根据标准电极电位可知： $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  的电位低于  $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$  而  $E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}$  高于  $E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-}$  故只能将氧化为  $\text{I}_2$ ，而不能将  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  氧化。如果选用  $\text{KMnO}_4$  时则能将其氧化。

15. 计算在  $1\text{mol/L}$   $\text{HCl}$  溶液中，当  $[\text{Cl}^-] = 1.0\text{mol/L}$  时， $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  电对的条件电位。

解：经查表在  $1\text{mol/l}$  的溶液中， $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.7994\text{V}$

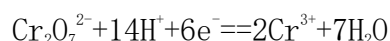
$$\therefore E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0592 \times \lg [\text{Ag}^+] = 0.7994 + 0.0592 \times \lg [\text{Ag}^+]$$

$$\text{又} \because [\text{Cl}^-] = 1\text{mol/l} \quad K_{\text{sp}[\text{AgCl}]} = \times 10^{10}$$

$$\therefore E = 0.7994 + 0.0592 \times \lg \times 10^{10} = 0.22\text{V}$$

16. 计算在  $1.5\text{mol/L}$   $\text{HCl}$  介质中，当  $c_{\text{Cr(VI)}} = 0.10\text{mol/L}$ ， $c_{\text{Cr(III)}} = 0.020\text{mol/L}$  时  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  电对的电极电位。

解：附录中没有该电对相应的条件电位值，采用相近  $1\text{mol/L}$  的介质中  $E^0 = 1.00\text{V}$  代替



$$\text{当 } C_{\text{Cr(VI)}} = 0.10\text{mol/L} \quad C_{\text{Cr(III)}} = 0.020\text{mol/L}$$

$$E = E^0_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}} + \lg 1.02V$$

17. 计算 pH=10.0,  $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 0.20 \text{ mol/L}$  时  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  电对条件电位。若  $C_{\text{Zn(II)}} = 0.020 \text{ mol/L}$ , 体系的电位是多少?

解: 已知  $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$ ,  $\text{Zn}-\text{NH}_3$  络合物的  $\lg \beta_1 - \lg \beta_4$  分别为 2.27, 4.61, 7.01, 9.06.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4}, \quad \text{pKa} = 9.26$$

$$1) \quad \text{pH} = \text{pKa} + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$10.0 = 9.26 + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (1)$$

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 0.20 \quad (2)$$

(1)、(2) 联立解得  $[\text{NH}_3] = 0.169 \text{ mol/L}$

$$\therefore \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]} = \lg \frac{0.020}{0.169} = -0.94$$

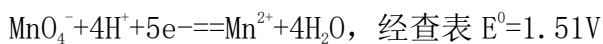
$$= -0.94$$

$$\therefore E = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]} = -0.763 + (-0.94) = -1.70 \text{ V}$$

若  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.020 \text{ mol/L}$ , 则  $E = -1.70 \text{ V}$

18. 分别计算  $[\text{H}^+] = 2.0 \text{ mol/L}$  和  $\text{pH} = 2.00$  时  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  电对的条件电位。

解: 在酸性溶液中的反应为,



$$\text{当 } [\text{H}^+] = 2.0 \text{ mol/L}, \quad E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.54 \text{ V}$$

$$\text{当 } [\text{H}^+] = 0.01 \text{ mol/L}, \quad E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.47 \text{ V}$$

19. 用碘量法测定铬铁矿中铬的含量时, 试液中共存的  $\text{Fe}^{3+}$  有干扰。此时若溶液的  $\text{pH} = 2.0$ ,  $\text{Fe(III)}$  的浓度为  $0.10 \text{ mol/L}$ ,  $\text{Fe(II)}$  的浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 加入 EDTA 并使其过量的浓度为  $0.10 \text{ mol/L}$ 。问此条件下,  $\text{Fe}^{3+}$  的干扰能否被消除?

解: 已知  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\text{EDTA} = 0.10 \text{ mol/L}$ 。

$$\text{查表知: } \text{pH} = 2.0 \text{ 时, } \lg \alpha_{\text{(H)}} = 13.51, \quad \lg K_{\text{FeY}^-} = 25.1, \quad \lg K_{\text{FeY}^{2-}} = 14.32$$

∴

故:

$$\lg K'_{\text{FeY}^-} = \lg K_{\text{FeY}^-} - \lg \alpha_{(\text{H})} = 25.1 - 13.51 = 11.59$$

$$\lg K'_{\text{FeY}^{2-}} = \lg K_{\text{FeY}^{2-}} - \lg \alpha_{(\text{H})} = 14.32 - 13.51 = -0.19$$

根据:  $\text{Fe} + \text{Y} = \text{FeY}$  得:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 / 0.1 \times 10^{-11.59} = 10^{-11.59} \text{ mol/L};$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5} / 0.1 \times 10^{-0.19} = 10^{-4.81} \text{ mol/L};$$

$$0.37\text{V} < E_{12/1} = 0.54 \text{ V}$$

∴ 能排除。

课程名称 分析化学

专业班级 分析检验技术

教材名称	分析化学	
授课题目	6.12 氧化还原滴定原理	
授课学时	2 节 ( ) ; 3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 其它 ( )	
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )	
教学目的	滴定曲线 终点确定 滴定前预处理	
教学重点	滴定曲线 终点确定 滴定前预处理	
教学难点	终点确定	
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 讨论 ( ) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )	
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( <input checked="" type="checkbox"/> ); Author ware ( ) ; 其它 ( )
	无 ( )	
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )	

教学过程 时间安排	滴定曲线 终点确定 滴定前预处理
思考题	讨论思考如何进行终点确定
作业	
教学后记	理论多联系实践

在氧化还原滴定法中，除了用电位法确定终点外，还可以根据所使用的标准溶液的不同，选用不同类型的指示剂来确定滴定的终点。

### 一、氧化还原指示剂

氧化还原指示剂是一些复杂的有机化合物，它们本身具有氧化还原性质。它的氧化型和还原型具有不同的颜色。通常以  $In(Ox)$  代表指示剂的氧化型； $In(Red)$  代表指示剂的还原型； $n$  代表反应中电子得失数。如果反应中没有  $H^+$  参加，则氧化还原指示剂的半反应可用下式表示：

$$In(Ox) + ne^- = In(Red)$$

根据能斯特方程，氧化还原指示剂的电位与其浓度的关系是

$$E_{In} = E_{In}^0 + 0.059/n \log C_{In(Ox)} / C_{In(Red)} \quad (A)$$

指示剂不同，其  $E_{In}^0$  值不同；同一种指示剂，溶液的介质不同， $E_{In}^0$  值也有差别。如果  $In(Ox)$  和  $In(Red)$  的颜色强度相差不大，则按照  $C_{In(Ox)} / C_{In(Red)}$  从 10/1 变到 1/10 的关系，代入式(A)中，则得到氧化还原指示剂变色的电位范围为：

$$E_{In} = E_{In}^0 \pm 0.059/n \quad (25^\circ C) \quad (B)$$

在此范围两侧可看到指示剂颜色的改变，当被滴定溶液的电位值恰等于  $E_{In}^0$  时，指示剂显中间颜色。若是  $In(Ox)$  和  $In(Red)$  的颜色强度相差较大，则达到中间色时电位值 ( $E_{In}$ ) 要与  $E_{In}^0$  值偏离一些。

在测定  $Fe^{2+}$  的滴定中，常用二苯胺磺酸钠或邻二氮菲作为氧化还原指示剂。

#### (一) 二苯胺磺酸钠

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(在  $H^+ = 1mol/L$  时)。在酸性溶液中，主要以二苯胺磺酸的形式存在。当二苯胺磺酸遇到氧化剂  $Ce^{4+}$  时，它首先被氧化为无色的二苯胺磺酸(不可逆)，再进一步被氧化为二苯胺磺酸紫(可逆)的紫色化合物，显示出颜色变化。

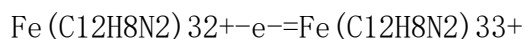
其变色时的电位范围为：

$$E_{In} = 0.85 \pm 0.059/2 = 0.85 \pm 0.03 \text{ (伏)}$$

即二苯胺磺酸钠变色时的电位范围是在 0.82-0.88(伏)之间。

## (二) 邻二氮菲—Fe(II)

邻二氮菲亦称邻菲罗啉其分子式为  $C_{12}H_{8}N_2$ ，其结构式见 219 页，易溶于亚铁盐溶液形成红色的  $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}$  配离子(见 219 页)，遇到氧化剂时改变颜色，其反应式如下：



色) (深红  
(浅蓝色)

氧化产物为浅蓝色的  $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{3+}$  配离子，在 1mol/L  $H_2SO_4$  溶液中，它的条件电位  $E_{In}^{\circ} = 1.06$  伏。实际上它在 1.12 伏左右变色，这是因为它的还原型颜色(红)比氧化型颜色(浅蓝)的强度大得多的缘故。在以  $Ce^{4+}$  滴定  $Fe^{2+}$  时，用邻二氮菲—Fe(II) 作指示剂最为合适。终点时溶液由红色变为极浅的蓝色。也可以用  $Fe^{2+}$  滴定  $Ce^{4+}$ ，终点时溶液由浅蓝色变为深红色(桔红色)。

## 二、其他指示剂

### (一) 专属指示剂

某种试剂如果能与标准溶液或被滴定物产生显色反应，就可以利用该试剂作指示剂。例如，在碘量法中，用淀粉作指示剂。淀粉遇碘(碘在溶液中以  $I_3^-$  形式存在)生成蓝色络合物( $I_2$  的浓度可小至  $2 \times 10^{-5} mol/L$ )。借此蓝色的出现或消失，表示终点的到达。

### (二) 自身指示剂

在氧化还原滴定中，利用标准溶液本身的颜色变化以指示终点的叫做自身指示剂。例如，用  $KMnO_4$  作标准溶液时，当滴定达到化学计量点后，只要有微过量的  $MnO_4^-$  存在，就可使溶液呈粉红色，这就是滴定的终点。虽然  $KMnO_4$  自身可以作指示剂，但是它的颜色可被觉察的最低浓度约为  $2 \times 10^{-6} mol/L$ 。如果在硫酸溶液(0.2mol/L)中使用二苯胺作指示剂，则所需的  $MnO_4^-$  浓度可降低到  $8 \times 10^{-7} mol/L$ 。由于使用指示剂更为灵敏，所以在高锰酸钾法中也有使用指示剂指示滴定终点的。

必须指出的是，氧化还原指示剂本身的氧化还原作用也要消耗一定量的标准溶液。虽然这种消耗量是很小的，一般可以忽略不计，但在较精确的测定中则需要作空白校正。尤其是以 0.01mol/L 以下的极稀的标准溶液进行滴定时，更应考虑校正问题。

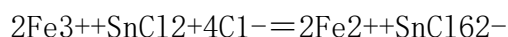
## 第五节 氧化还原法滴定前的预处理

为了能成功地完成氧化还原滴定，在滴定之前往往需要将被测组分处理成能与滴定剂迅速、完全，并按照一定化学计量起反应的状态，或者处理成高价态后用还原剂进行滴定，或者处理成低价态后用氧化剂滴定。滴定前使被测组分转变为一定价态的步

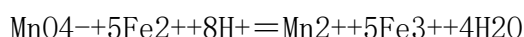
骤称为滴定前的预处理。预处理时，所用的氧化剂或还原剂应符合下列要求：反应进行完全而且速度要快；过量的氧化剂或还原剂易于除去；反应具有一定的选择性。

### 一、预处理典型实例

用氧化剂作标准溶液测定铁矿石中铁的含量时，是将矿石溶解，用过量还原剂将  $\text{Fe}^{3+}$  定量地还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ，然后用氧化剂滴定  $\text{Fe}^{2+}$ 。可用的还原剂很多见后表，其中  $\text{SnCl}_2$  是一种很方便而又常用的还原剂。其反应为：



然后用  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  或  $\text{Ce}^{4+}$  标准溶液滴定。用  $\text{KMnO}_4$  滴定的反应是：



使用  $\text{SnCl}_2$  还原  $\text{Fe}^{3+}$  时，应当注意以下各点：

(1) 必须破坏过量的  $\text{SnCl}_2$ 。否则会消耗过多的标准溶液，常是用  $\text{HgCl}_2$  将它氧化：

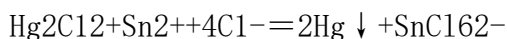


(2) 生成的  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  沉淀应当很少且呈丝状。大量絮状  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  沉淀也能慢慢与  $\text{KMnO}_4$  作用(不与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  作用)：

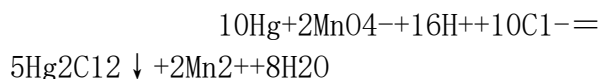


为了只生成少量的丝状沉淀  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ，溶液中过量  $\text{SnCl}_2$  必须很少，因此， $\text{SnCl}_2$  溶液必须逐渐慢慢加入。当  $\text{FeCl}_4^-$  的黄色消失时，只需要加入 1—2 滴过量的  $\text{SnCl}_2$ ，以防止  $\text{Fe}^{2+}$  被空气氧化。

(3) 不可使  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  进一步被还原为金属  $\text{Hg}$ ：

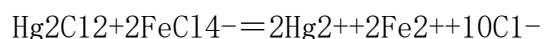


因为这种黑色或灰色的微细金属汞，不仅能影响等当点的确定，同时也能慢慢与  $\text{KMnO}_4$  反应：



为了避免这种情况， $\text{HgCl}_2$  必须始终保持过量，使  $\text{SnCl}_2$  不能过量太多在操作上，应先将溶液适当稀释并冷却后，再快速加入  $\text{HgCl}_2$ 。

(4) 应当尽快地完成滴定，因为  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  与  $\text{Fe}^{3+}$  也有慢慢地进行反应的趋向：



致使测定结果偏高。而  $\text{Fe}^{2+}$  也有被空气氧化的可能，致使结果偏低。

## 二、预处理时常用的氧化剂和还原剂

预处理时常用的氧化剂和还原剂，分别列入 p221 表 7—3 和 7—4 中

课程名称	分析化学	专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学		
授课题目	6.4 高锰酸钾法 6.5 重铬酸钾法 6.5 碘量法		
授课学时	2 节 ( )；3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；实验 ( )；见习 ( )；实训 ( )；其它 ( )		
教学目的	掌握高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法三种方法标准溶液的配制原理 了解三种方法的应用		
教学重点	掌握高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法三种方法标准溶液的配制原理		
教学难点	掌握高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法三种方法标准溶液的配制原理		
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；讨论 ( )；指导 ( )；示教 ( )；其它 ( )		
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( <input checked="" type="checkbox"/> )；Author ware ( )；其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 ( <input checked="" type="checkbox"/> )；模型 ( )；标本 ( )；实物 ( )；音像 ( )；其它 ( )		
教学过程 时间安排	高锰酸钾法 重铬酸钾法 碘量法		
思考题	高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法的区别？		
作 业			
教学后记	理论多联系实践		

## 一、 $\text{KMnO}_4$ 法

### (一) 方法简介

高锰酸钾是一种较强的氧化剂，在强酸性溶液中与还原剂作用，其半电池反应是：



在弱酸性、中性或碱性溶液中与还原剂作用，生成褐色的水合二氧化锰 ( $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 沉淀。妨碍滴定终点的观察，所以用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液进行滴定时，一般都是在强酸性溶液中进行的。所用的强酸通常是  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，避免使用  $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$ 。因为  $\text{Cl}^-$  具有还原性，也能与  $\text{MnO}_2$  作用；而  $\text{HNO}_3$  具有氧化性，它可能氧化某些被滴定的物质。

用  $\text{KMnO}_4$  溶液作滴定剂时，根据被测物质的性质，可采用不同的滴定方式。

### 1、直接滴定法

许多还原性物质，如  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ti}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{NO}_2^-$  等，可用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液直接滴定。

### 2、返滴定法

有些氧化性物质，如不能用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液直接滴定就可用返滴定法进行滴定。

例如，测定软锰矿中  $\text{MnO}_2$  的含量时，可在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液存在下，加入准确而过量的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ （固体）或  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准溶液，加热待  $\text{MnO}_2$  与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  作用完毕后，再用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定剩余的  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。由总量减去剩余量，就可以算出与  $\text{MnO}_2$  作用所消耗去的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的量，从而求得软锰矿中  $\text{MnO}_2$  的百分含量。

应注意，用返滴定法进行分析时，只有在被测定物质的还原产物与  $\text{KMnO}_4$  不起作用时才有实用价值。

### 3、间接滴定法

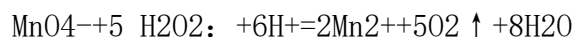
有些非氧化性或非还原性的物质，不能用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液直接滴定或返滴定，就只好采用间接滴定法进行滴定。如测定  $\text{Ca}^{2+}$  时，首先将  $\text{Ca}^{2+}$  沉淀为  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ，过滤，再用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  将所得的  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀溶解，然后用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定溶液中的  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，间接求得  $\text{Ca}^{2+}$  的百分含量。

高锰酸钾法的优点是氧化能力强，一般不需另加指示剂。高锰酸钾法的主要缺点是试剂常含有少量杂质，因而溶液不够稳定。此外，又由于  $\text{KMnO}_4$  的氧化能力强，能和很多还原性物质发生作用，所以干扰也较严重。

## 二、应用实例

### 1. $\text{H}_2\text{O}_2$ 的测定

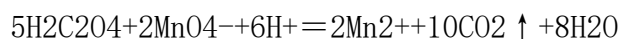
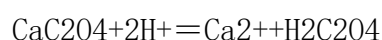
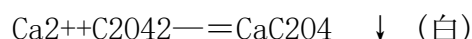
可用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液在酸性溶液中直接滴定  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液，反应如下：



反应开始较慢，随着  $\text{Mn}^{2+}$  的增加，反应速度加快。可预先加入少量  $\text{Mn}^{2+}$  作为催化剂。许多还原性物质，如  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{As(III)}$ 、 $\text{Sb(III)}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{NO}_2^-$  等，都可用直接法测定。

## 2. 钙的测定

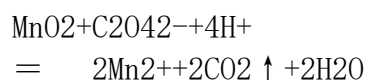
先将样品处理成溶液后，使  $\text{Ca}^{2+}$  进入溶液中，然后利用  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  生成微溶性  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀。过滤，洗净后再将  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀溶于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中。用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液进行滴定，其反应如下：



凡是能与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  定量生成沉淀的金属离子，只要本身不与  $\text{KMnO}_4$  反应，都可用上述间接法滴定。

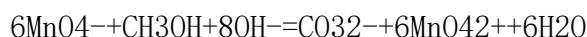
## 3. 软锰矿中 $\text{MnO}_2$ 含量的测定

软锰矿的主要组成是  $\text{MnO}_2$ ，此外，尚有锰的低价氧化物、氧化铁等。此矿若用作氧化剂时，仅仅只有  $\text{MnO}_2$  具有氧化能力。测定  $\text{MnO}_2$  含量的方法是将矿样在过量还原剂  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的硫酸溶液中溶解还原，然后，再用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定剩余的还原剂  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，其反应为：



## 4. 某些有机化合物含量的测定

甲醇、甘油、甲酸等有机化合物可用高锰酸钾法在碱性溶液中进行测定。如甲醇的测定，将一定量且过量的高锰酸钾标准溶液加入待测物质的试液中，反应为：

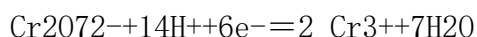


反应结束后，将溶液酸化， $\text{MnO}_4^{2-}$  歧化为  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{MnO}_2$ 。再加入准确过量的  $\text{FeSO}_4$  溶液，将所有的高价锰还原为  $\text{Mn}^{2+}$ ，最后以  $\text{KMnO}_4$  溶液返滴定剩余的  $\text{Fe}^{2+}$ 。

## 二、重铬酸钾法

### (一) 方法简介

重铬酸钾也是一种较强的氧化剂，在酸性溶液中。K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与还原剂作用时被还原为 Cr<sup>3+</sup>，半电池反应式为：



在酸性溶液中，K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 还原时的条件电位值常较其标准电极电位值为小。K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 还原时的标准电极电位 (E<sup>0</sup> = 1.33 伏)，虽然比 KMnO<sub>4</sub> 的标准电位 (E<sup>0</sup> = 1.51 伏) 低些，但它与高锰酸钾法比较，具有以下一些优点：

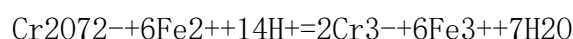
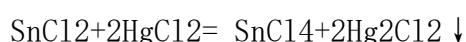
1. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 容易提纯，在 140—150℃ 时干燥后，可以直接称量，配成标准溶液。
2. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 标准溶液非常稳定。曾有人发现，保存 24 年的 0.02mol/L 溶液，其滴定度无显著改变。因此可以长期保存。
3. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的氧化能力没有 KMnO<sub>4</sub> 强，在 1mol/L HCl 溶液中，E<sub>f</sub> = 1.00 伏，室温下不与 Cl<sup>-</sup> 作用 (E<sub>OC<sub>l</sub><sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup></sub> = 1.33 伏)，故可在 HCl 溶液中滴定 Fe<sup>2+</sup>。

但当 HCl 的浓度太大或将溶液煮沸时，K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 也能部分地被 Cl<sup>-</sup> 还原。K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液为桔黄色，宜采用二苯胺磺酸钠或邻苯氨基苯甲酸作指示剂。

## (二) 应用实例

### 1、铁矿石中全铁含量的测定

试样一般用浓 HCl 加热分解，在热的浓 HCl 溶液中，用 SnCl<sub>2</sub> 将 Fe(III) 还原为 Fe(II)，过量的 SnCl<sub>2</sub> 用 HgCl<sub>2</sub> 氧化，此时溶液中析出 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 丝状白色沉淀，然后在 1-2mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 混合酸介质中，以二苯胺磺酸钠作指示剂，用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 标准溶液滴定 Fe(II)。



### 2、化学需氧量的测定

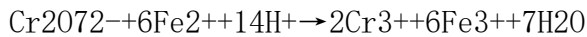
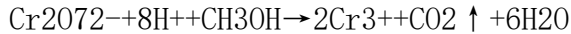
又称化学耗氧量 (COD)，是表示水体受污染程度的重要指标。它是指一定体积的水体中能被强氧化剂氧化的还原性物质的量，以氧化这些有机还原性物质所需消耗的 O<sub>2</sub> 的量来表示。

高锰酸钾法适合于地表水、饮用水和生活用水等污染不十分严重的水体，而重铬酸钾法适用于工业废水的分析。

### 3、土壤中有机质的测定

土壤中有机质含量的高低，是判断土壤肥力的重要指标。

土壤中的有机质的含量，是通过测定土壤中碳的含量而换算的。即在浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的存在下，加 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液，并在一定温度下(170—180℃)使土壤里的碳被 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 氧化成 CO<sub>2</sub>，剩余的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，以邻苯氨基苯甲酸作指示剂，再用还原剂(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 滴定。其反应如下：



### 三、碘量法

#### (一) 方法简介

碘量法也是常用的氧化还原滴定方法之一。它是以 I<sub>2</sub> 的氧化性和 I<sup>-</sup> 的还原性为基础的滴定分析法。因此，碘量法的基本反应是



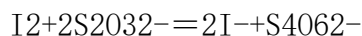
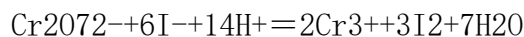
由 E<sub>0</sub> 可知 I<sub>2</sub> 是一种较弱的氧化剂，能与较强的还原剂作用；而 I<sup>-</sup> 是一种中等强度的还原剂，能与许多氧化剂作用，因此碘量法又可以用直接的和间接的两种方式进行滴定。

#### 1、碘滴定法(也称直接碘量法)

电位比 E<sub>0</sub>I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> 低的还原性物质，可以直接用 I<sub>2</sub> 的标准溶液滴定的并不多，只限于较强的还原剂，如：S<sup>2-</sup>、S<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Sn<sup>2+</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、As<sub>3</sub><sup>3-</sup>、Sb<sub>3</sub><sup>3-</sup> 等。

#### 2、滴定碘法(间接碘量法)

电位比 E<sub>0</sub>I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> 高的氧化性物质，可在一定的条件下，用碘离子来还原，产生相当量的碘，然后用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液来滴定析出的 I<sub>2</sub>，这种方法叫做间接碘量法或称为滴定碘法。例如 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 在酸性溶液中与过量的 KI 作用，析出的 I<sub>2</sub> 用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液滴定。



利用这一方法可以测定很多氧化性物质，如 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sup>-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SbO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>、MnO<sub>2</sub>、AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Cu<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等等，以及能与 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 生成沉淀的阳离子，如 Pb<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 等，所以滴定碘法的应用范围相当广泛。

碘量法常用淀粉作指示剂，淀粉与碘作用形成蓝色络合物，灵敏度很高，即使在 5×10<sup>-6</sup>mol/L 溶液中亦能看出。温度升高可使指示剂的灵敏度降低(如 50℃时的灵敏度只有 25℃时的 1/10)。此外，有机醇类存在亦能降低灵敏度，在 50% 以上的乙醇溶液中便无蓝色出现，小于 50% 时则无影响。实践证明，直链淀粉遇碘变蓝必须有 I<sup>-</sup> 存在，

并且 I<sup>-</sup> 浓度越高则显色的灵敏度也越高。欲使 I<sub>2</sub> 在 1×10<sup>-5</sup> mol/L 时出现蓝色，I<sup>-</sup> 的浓度必须大于 2×10<sup>-5</sup> mol/L。使用淀粉作指示剂时，还应注意溶液的酸度，在弱酸性溶液中最为灵敏，若溶液的 pH<2，则淀粉易水解而成糊精，遇 I<sub>2</sub> 显红色；若溶液的 pH>9，则 I<sub>2</sub> 因生成 IO<sup>-</sup> 而不显蓝色。大量电解质存在，能与淀粉结合而降低灵敏度。

碘量法的主要误差来源：

一是 I<sub>2</sub> 易挥发，二是 I<sup>-</sup> 易被空气中的氧所氧化。

**为防止 I<sub>2</sub> 挥发，应采取以下措施：**

1. 加入过量 KI，KI 与 I<sub>2</sub> 形成 I<sub>3</sub><sup>-</sup>，以增大 I<sub>2</sub> 的溶解度，降低 I<sub>2</sub> 的挥发性，提高淀粉指示剂的灵敏度。

此外，加入过量的 KI，可以加快反应的速度和提高反应的完全程度。

2. 反应时溶液的温度不能高，一般在室温下进行。因升高温度增大 I<sub>2</sub> 的挥发性，降低淀粉指示剂的灵敏度。保存 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液时，室温升高，增大细菌的活性，加速 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分解。

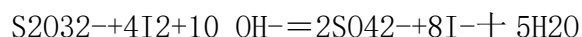
3. 析出碘的反应最好在带塞的碘量瓶中进行，滴定切勿剧烈摇动。

**为防止 I<sup>-</sup> 被空气中的氧所氧化，应采取以下措施：**

1. **避光：** 光线能催化 I<sup>-</sup> 被空气氧化，增加 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液中细菌的活性。

2. **溶液 pH 值的影响：**

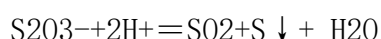
S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 I<sub>2</sub> 之间的反应必须在中性或弱酸性溶液中进行。因为在碱性溶液中，I<sub>2</sub> 与 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 将会发生下述副反应：



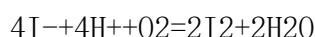
而且，I<sub>2</sub> 在碱性溶液中还会发生歧化反应：



如果在强酸性溶液中，Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液会发生分解：



同时，I<sup>-</sup> 在酸性溶液中也容易被空气中的 O<sub>2</sub> 氧化：

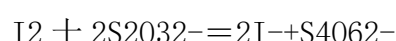
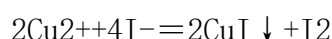


3. 在间接碘量法中, 当析出碘的反应完成后, 应立即用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  进行滴定(避免  $\text{I}_2$  的挥发和  $\text{I}^-$  被空气氧化)。

## (二) 应用实例

### 1. 铜矿石中铜的测定

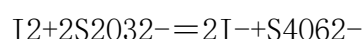
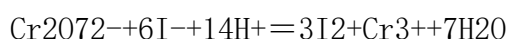
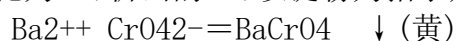
矿石经  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、溴水和尿素处理成溶液后、用  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  掩蔽试样中的  $\text{Fe}^{3+}$ , 使其形成稳定的  $\text{FeF}_6^{3-}$  络合物, 并调节溶液的 pH 为 3.5—4.0, 加入  $\text{KI}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  反应, 析出的  $\text{I}_2$ , 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定, 以淀粉为指示剂, 反应式如下:



本法可测定矿石中 0.5% 以上的铜。

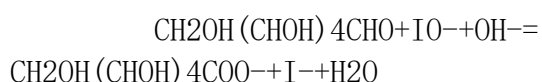
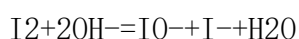
### 2. 钡盐中钡的测定

在  $\text{HAc}$ — $\text{NaAc}$  缓冲溶液中,  $\text{CrO}_4^{2-}$  能将  $\text{Ba}^{2+}$  沉淀为  $\text{BaCrO}_4$ 。沉淀经过滤、洗涤后, 用稀  $\text{HCl}$  溶解, 加入过量  $\text{KI}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ , 析出的  $\text{I}_2$ , 以淀粉为指示剂用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定。反应式如下:



### 3. 葡萄糖含量的测定

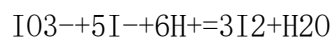
在碱性溶液中,  $\text{I}_2$  与  $\text{OH}^-$  反应生成的  $\text{IO}^-$  能将葡萄糖定量氧化:



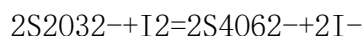
剩余的  $\text{IO}^-$  在碱性溶液中发生歧化反应:



酸化后上述歧化产物转变成  $\text{I}_2$ :

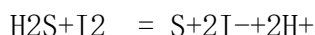


最后，再用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液滴定：

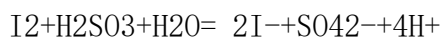
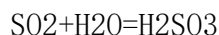


#### 4. 直接碘量法测硫

测定溶液中的 S<sup>2-</sup> 或 H<sub>2</sub>S 时，先将溶液调至弱酸性，以淀粉为指示剂，用 I<sub>2</sub> 标准溶液直接滴定 H<sub>2</sub>S。



测定钢铁中的 S 含量时，先将样品高温熔融，通空气氧化，形成 SO<sub>2</sub>，以水吸收，得到 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液，再以淀粉为指示剂，用 I<sub>2</sub> 标准溶液滴定 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>。



### 四、其他氧化还原滴定法

#### (一) 硫酸铈法

Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 虽是一种强氧化剂，但要在酸度较高的溶液中使用，因在酸度较低的溶液中 Ce<sup>4+</sup> 易水解。

在酸性溶液中，Ce<sup>4+</sup> 与还原剂作用时，Ce<sup>4+</sup> 被还原为 Ce<sup>3+</sup> 其半电池反应式为：



另外，由附表可以看出，当酸的种类和浓度不同时，Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 电对的条件电位也不相同，而且有的相差较大。原因是在 HClO<sub>4</sub> 中 Ce<sup>4+</sup> 与 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 不形成络合物，而在其他酸中 Ce<sup>4+</sup> 都可能与相应的阴离子（如 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等）形成络合物，所以在分析上，Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 在 HClO<sub>4</sub> 溶液中比在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中使用得更为广泛。

Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 与 KMnO<sub>4</sub> 作氧化剂相比，有如下优点：

1. 在还原过程中不形成中间产物，反应简单；
2. 能在多种有机物（如醇类、甘油、醛类等）存在下滴定 Fe<sup>2+</sup>，不发生诱导氧化；
3. 可在 HCl 溶液中直接用 Ce<sup>4+</sup> 滴定 Fe<sup>2+</sup>（与 KMnO<sub>4</sub> 不同）；



虽然  $\text{Cl}^-$  能还原  $\text{Ce}^{4+}$ ，但滴定时， $\text{Ce}^{4+}$  首先与  $\text{Fe}^{2+}$  反应，达到等当点后，才慢慢地与  $\text{Cl}^-$  起反应，故不影响滴定；

4.  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  标准溶液很稳定，可以放置较长的时间，加热煮沸也不分解；

5.  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  容易提纯，因而可以直接配制标准溶液不必进行标定。

在酸度较低 ( $< 1\text{mol/L}$ ) 时。磷酸有干扰，它可能生成磷酸高铈沉淀。由于  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  溶液比  $\text{KMnO}_4$  溶液稳定，而铈又不像六价铬离子那样有毒，因此近年来  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  法 (也称铈量法) 逐渐为人们所采用。

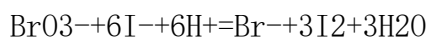
用  $\text{Ce}^{4+}$  作滴定剂时。因  $\text{Ce}^{4+}$  具有黄色，而  $\text{Ce}^{3+}$  为无色，故  $\text{Ce}^{4+}$  本身可作为指示终点的指示剂。但是灵敏度不高，一般仍采用邻二氮菲— $\text{Fe}(\text{II})$  作指示剂。

## (二) 溴酸钾法

溴酸钾法是利用  $\text{KBrO}_3$  作氧化剂的滴定方法。 $\text{KBrO}_3$  是一种强氧化剂，在酸性溶液中， $\text{KBrO}_3$  与还原性物质作用时， $\text{KBrO}_3$  被还原为  $\text{Br}^-$ ，其半电池反应式为：

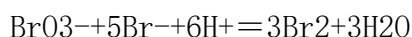


$\text{KBrO}_3$  在水溶液中易再结晶提纯，于  $180^\circ\text{C}$  可以直接配制标准溶液。 $\text{KBrO}_3$  溶液的浓度也可用碘量法进行标定，在酸性溶液中，一定量的  $\text{KBrO}_3$  与过量的  $\text{KI}$  作用，其反应式为：



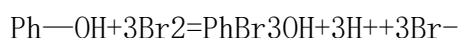
析出的  $\text{I}_2$  可以用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定，以淀粉为指示剂。 $\text{KBrO}_3$  法常与碘量法配合使用。

$\text{KBrO}_3$  法主要用于测定有机物质。通常在  $\text{KBrO}_3$  标准溶液中，加入过量的  $\text{KBr}$  将溶液酸化后， $\text{BrO}_3^-$  和  $\text{Br}^-$  发生如下反应：



生成的  $\text{Br}_2$  可取代某些有机化合物的氢。利用  $\text{Br}_2$  的取代作用，可以测定许多有机化合物。现以测定苯酚为例来说明溴酸钾法在有机分析中的应用。

在苯酚的试样溶液中；加入一定过量的  $\text{KBrO}_3$ — $\text{KBr}$  标准溶液，酸化后，则  $\text{KBrO}_3$  和  $\text{KBr}$  作用产生  $\text{Br}_2$ ， $\text{Br}_2$  与苯酚反应如下：



待取代反应完毕后，加入  $\text{KI}$ ，使其与过量的  $\text{Br}_2$  作用，以淀粉为指示剂，析出  $\text{I}_2$  用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定。

课程名称	分析化学	专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学		
授课题目	第 7.1 概述 第 7.2 莫尔法		
授课学时	2 节 ( ) ; 3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 其它 ( )		
课 型	理论 ( ) ; 实验 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目的	沉淀滴定法概念、原理 莫尔法原理、测定条件、对象		
教学重点	莫尔法原理、测定条件		
教学难点	莫尔法原理、测定条件		
教学方法	讲授 ( ) ; 讨论 ( ) ; 指导 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 ( )	Microsoft PowerPoint ( ) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 ( ) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( <input checked="" type="checkbox"/> )		
教学过程 时间安排	沉淀滴定法概念、原理 莫尔法原理、测定条件、对象		
思 考 题	莫尔法终点颜色判断		
作 业			

## 一、方法简介

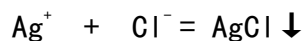
沉淀滴定法 (precipitation titration): 也称容量分析法 (volumetric precipitation method), 以沉淀反应为基础的滴定分析方法。

用作沉淀滴定的沉淀反应必须满足以下条件:

- (1) 反应速度快, 生成沉淀的溶解度小;
- (2) 反应按一定的化学式定量进行;
- (3) 有准确确定理论终点的方法。

应用范围: 含量在 1% 以上的卤素化合物和硫氰化物的测定。

**解释:** 沉淀反应很多, 但能用于沉淀滴定的沉淀反应并不多, 因为很多沉淀的组成不恒定, 或溶解度较大, 或形成过饱和溶液, 或达到平衡速度慢, 或共沉淀现象严重等。目前比较有实际意义的是生成微溶性银盐的沉淀反应。



以这类反应为基础的沉淀滴定法称为银量法。主要测定  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Ag}^+$  及  $\text{SCN}^-$  等。

如有一些沉淀  $\text{HgS}$ 、 $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$  等也可用于沉淀滴定法，但重要性不及银量法。

## 二、银量法确定理论终点的方法

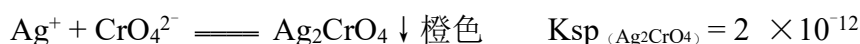
银量法 { 莫尔法  
佛尔哈德法  
法杨司法

### 1、莫尔法

什么是莫尔法？以铬酸钾作指示剂的银量法称为“莫尔法”。

以铬酸钾为指示剂，在中性或弱碱性介质中，用硝酸银标准溶液测定卤素化合物含量。

(1) 指示剂作用原理：



因为  $\text{AgCl}$  和  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶度积不同，因而发生分级沉淀，当  $\text{AgCl}$  沉淀完全后，稍过量的  $\text{AgNO}_3$  标准溶液与  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  指示剂反应生成  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$  砖红色(量少时为橙色)。

平衡时， $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_{\text{spAgCl}}$

设溶液中  $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 0.1 \text{mol/L}$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = \frac{K_{\text{spAgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-9}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{2 \times 10^{-12}}{0.1} = 4.5 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

由此可见： $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  首先大于  $K_{\text{spAgCl}}$ ，则  $\text{AgCl}$  开始沉淀。

$[\text{Cl}^-]$  消耗完之后， $\text{AgNO}_3$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  生成  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀。

(2) 铬酸钾指示剂的适合用量的计算

根据溶度积原理：



$$K_{\text{spAgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

沉淀平衡时： $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{spAgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$

$$[\text{Ag}^+] = 1.34 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

到达理论终点时： $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$  砖红色  $K_{sp} = 2 \times 10^{-12}$

$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \geq K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  开始沉淀  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] \geq \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2 \times 10^{-12}}{1.8 \times 10^{-10}} = 1.1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$$

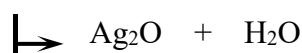
实际工作中：最适宜的用量是 5%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液，每次加 1~2ml（约 0.3mol/L）。

(3) 溶液的酸度：

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  易溶于酸： $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{HCrO}_4^-$

所以滴定不能在酸性条件下进行。

碱性太强时： $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{AgOH} \downarrow$



通常莫尔法测  $\text{Cl}^-$  的最适宜  $\text{pH} = 6.5 \sim 10.5$

当有铵离子时  $\text{Cl}^-$  的最适宜  $\text{pH} = 6.5 \sim 7.2$

调节方式：碱性强时：用  $\text{HNO}_3$  调节

酸性强时： $\text{NaHCO}_3$  或  $\text{NaB}_4\text{O}_7$  调节。

注意： $[\text{Ag}(\text{NH}_4)_2]^+$  影响滴定。

课程名称	分析化学	专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学		
授课题目	7.3 佛尔哈德法 7.4 法扬司法		
授课学时	2 节 (√); 3 节 ( ); 其它 ( )		
课 型	理论 (√); 实验 ( ); 见习 ( ); 实训 ( ); 其它 ( )		
教学目的	佛尔哈德法、法扬司法测定原理、条件、对象		
教学重点	佛尔哈德法、法扬司法测定原理、条件、对象		
教学难点	佛尔哈德法、法扬司法测定原理、条件、对象		
教学方法	讲授 (√); 讨论 ( ); 指导 ( ); 示教 ( ); 其它 ( )		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√); Author ware ( ); 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 (√); 模型 ( ); 标本 ( ); 实物 ( ); 音像 ( ); 其它 ( )		
教学过程 时间安排	佛尔哈德法、法扬司法测定原理、条件、对象		

思考题	佛尔哈德法、法扬司法测定原理的不同？
作业	
教学后记	溶度积的概念要复习，尤其是在讲解分步沉淀需要讲解；莫尔法作重点讲解时，需要突出分步沉淀的内容，要理论联系实际。

## 2、佛尔哈德法

佛尔哈德法：用铁铵矾作指示剂的银量法称为“佛尔哈德法”。

铁铵矾指示剂组成为  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 。

### (1) 直接滴定法测定 $\text{Ag}^+$

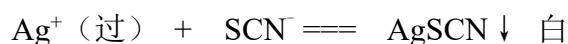
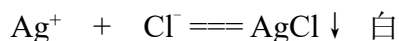
在含有  $\text{Ag}^+$  的酸性溶液中，以铁铵矾作指示剂用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  的标准溶液滴定。



其中过量（终点）1 滴  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液与  $\text{Fe}^{3+}$  生成红色络合物，即为终点。

### (2) 返滴定法测定卤素原子

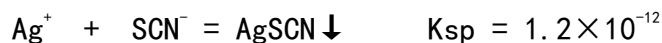
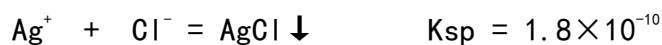
测定  $\text{Cl}^-$ ，首先向试液中加入已知量过量的  $\text{AgNO}_3$  标准溶液，然后以铁铵矾作指示剂，用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液滴定过量的  $\text{Ag}^+$ 。



终点时： $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  红色，量少时橙色。

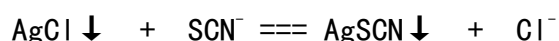
**注意：**到达理论变色点时，溶液呈橙色，如用力摇动沉淀，则橙色又消失，再加入  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液时，橙色又出现。如此反复进行给测定结果造成极大误差。

**现象的解释：沉淀转化作用。**

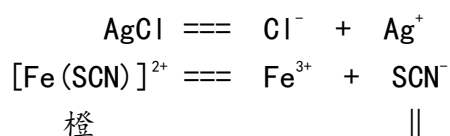


$$K_{\text{sp}_{\text{AgSCN}}} \ll K_{\text{sp}_{\text{AgCl}}}$$

说明  $\text{AgCl}$  的溶解度比  $\text{AgSCN}$  大，因此过量的  $\text{SCN}^-$  将与  $\text{AgCl}$  发生反应，使  $\text{AgCl}$  沉淀转化为溶解度更小的  $\text{AgSCN} \downarrow$



沉淀的转化作用是慢慢进行的，使  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  的络合平衡被破坏。



### AgSCN↓ (白色)

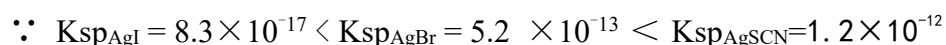
直到被转化出来的 $[Cl^-]$ 为 $[SCN^-]$ 浓度的180倍，转化作用才停止。

上述现象在实验中应避免。

为避免上述现象的发生，在AgCl沉淀完全后，加入 $NH_4SCN$ 标准溶液之前，加入1~2ml, 1,2-二氯乙烷有机溶剂，使AgCl沉淀进入1,2-二氯乙烷液层中不与SCN接触。

做法：充分摇动AgCl沉淀，使AgCl沉淀的表面上覆盖上一层有机溶剂，避免和阻止 $NH_4SCN$ 与AgCl发生转化反应。

实际应用中测定 $Br^-$ ,  $I^-$ 时



$\therefore$  不会发生沉淀转化。

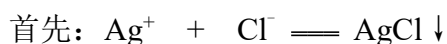
该法的优点：在酸性溶液中测定，可以避免一些离子干扰。

### 3、法扬司法

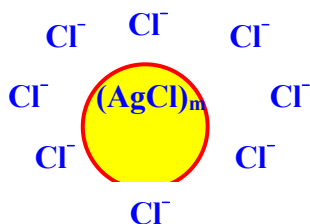
法扬司法：用吸附指示剂指示滴定终点的银量法称“法扬司法”。

**什么是吸附指示剂：**一类有机染料，在溶液中能被胶体沉淀表面吸附，发生结构的改变，从而引起颜色的变化。

例：用 $AgNO_3$ 标准溶液测定 $Cl^-$ 生成 $AgCl \downarrow$ ，指示剂荧光黄为吸附指示剂。

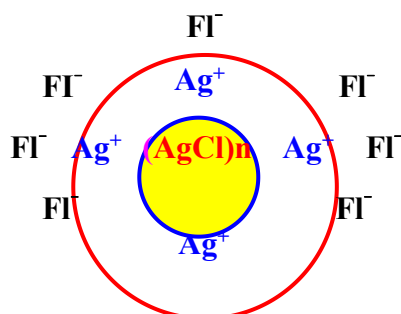


①理论终点前：



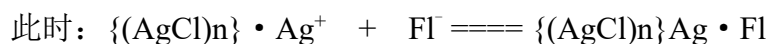
此时，AgCl胶粒沉淀的表面吸附未被滴定的 $Cl^-$ ，带有负电荷（ $\{(AgCl)_m\}Cl^-$ ），荧光黄的阴离子 $FI^-$ 受排斥而不被吸附。溶液呈现荧光黄阴离子的黄绿色。

②理论终点后： $Ag^+$ 过量，AgCl胶体沉淀表面吸附 $Ag^+$ ，带正电荷，荧光黄的阴离子 $FI^-$ 被带正电荷胶体吸引，呈现粉红色。



## F1

吸附



粉红色

滴定过程中溶液由黄绿色变为粉红色，指示滴定终点的到达。

注意事项：

①吸附指示剂颜色的变化发生在胶体表面，因此应尽量使胶体沉淀的表面积大一些防止沉淀凝聚。

②必须控制酸度，以使吸附指示剂离解出更多的阴离子。

③滴定过程中应尽量避光，否则 AgCl 分解出金属银黑色沉淀。

**教学总结：**

沉淀滴定法银量法	}	莫尔法 → 分级沉淀 → $\text{K}_2\text{CrO}_4$
		佛尔哈德法 → 沉淀转化作用 → $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
		法扬司法 → 吸附指示剂 → 荧光黄

**讲课后评：**溶度积的概念要复习，尤其是在讲解分步沉淀需要讲解；莫尔法作重点讲解时，需要突出分步沉淀的内容，要理论联系实际。

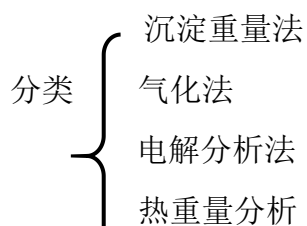
课程名称	分析化学	专业班级	分析检验技术
教材名称	分析化学		
授课题目	8.1 重量分析法概述 8.2 沉淀的溶解度及其影响因素		
授课学时	2 节 ( ) 3 节 ( <input checked="" type="checkbox"/> ) ; 其它 ( )		
课 型	理论 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 实验 ( ); 见习 ( ); 实训 ( ); 其它 ( )		
教学目的	沉淀中沉淀式和称量式的概念 明确沉淀剂选择的条件、掌握沉淀形成的条件 影响沉淀溶解度的四种效应		
教学重点	沉淀中沉淀式和称量式的概念、沉淀剂选择的条件、沉淀形成的条件		
教学难点	沉淀剂选择的条件、沉淀形成的条件		
教学方法	讲授 ( <input checked="" type="checkbox"/> ); 讨论 ( ); 指导 ( ); 示教 ( ); 其它 ( )		
电子教案	有 ( <input checked="" type="checkbox"/> )	Microsoft PowerPoint ( <input checked="" type="checkbox"/> ); Author ware ( ); 其它 ( )	
	无 ( )		

教学资源	多媒体 (√); 模型 ( ); 标本 ( ); 实物 ( ); 音像 ( ); 其它 ( )
教学过程 时间安排	沉淀中沉淀式和称量式的概念 沉淀剂选择的条件 沉淀形成的条件 影响沉淀溶解度的四种效应
思考题	沉淀式和称量式的区别?
作业	
教学后记	称量式分子量要求大, 被测组分百分含量要按例题中只强调分子量大, 而未强调组分百分含量的问题, 有学生提问, 故在今后教学中要注意此问题。

## 一、重量分析法原理

### 什么是重量分析法?

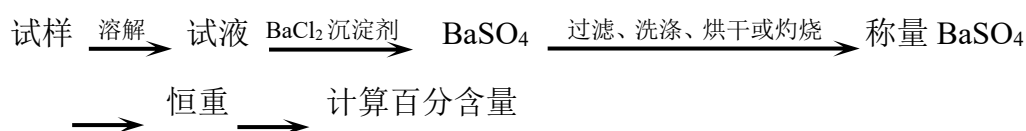
重量分析法 (gravimetric analysis): 根据反应生成物的质量来测定欲测组分含量的定量分析方法。分类如下:



本章重点讲解讨论沉淀重量法和气化法。

1、沉淀重量法 (precipitation method): 利用沉淀反应, 加过量沉淀剂于试样溶液中, 使被测组分定量地形成难溶的沉淀于试样溶液中, 经过滤、洗涤、烘干或灼烧、称量, 根据称得的重量计算出被测组分的含量。

例如: 测定试液中硫酸根离子含量:



沉淀形 (式)    称量形 (式)

沉淀形 (式): 沉淀析出的形式。

称量形 (式): 烘干或灼烧后称量时的形式。

2、气化法 (volatilization method): 被测组分是挥发性的, 或与试剂反应后能生成气

体的，则可用加热或蒸馏等方法使其挥发除去。然后从减轻的重量（失重）计算被测组分含量；或者用某种吸收剂吸收挥发出来的气体，根据吸收剂增加的重量（增重）计算被测组分百分含量。

适用范围：对于高组分含量物质的测定，重量分析法比较准确，一般测定的相对误差不大于 0.1%，主要用于高含量硅、磷等试样分析。

不足之处：操作繁琐、费时较多、不适于生产中的控制分析，对低含量组分的测定误差较大。

## 二、重量分析法对沉淀的要求（沉淀法）

### 1、重量分析法（沉淀法）对沉淀形式的要求

①沉淀的溶解度必须很小，这样才能保证被测组分沉淀完全。  $K_{sp} < 10^{-8}$

②沉淀应易于过滤和洗涤。

颗粒较大的沉淀好于较小的沉淀。

颗粒大的晶形沉淀比同质量的颗粒小颗粒沉淀具有较小的总表面积，易于洗净。

③沉淀力求纯净，尽量避免其它杂质的沾污。

④沉淀应易于转化为称量形式。

### 2、重量分析法（沉淀法）对称量形式的要求

①称量形式必须有确定的化学组成，否则无法计算分析结果。

②称量形式必须十分稳定，不受空气中水分、 $CO_2$  和  $O_2$  等的影响。

③称量形式分子量要大，在称量形式中被测组分的百分含量要小，这样可以提高分析准确度。

例如：测定铬含量，以哪种称量式（ $Cr_2O_3$  或  $BaCrO_4$ ）称量可得较小的误差？

解： $Cr_2O_3$        $M = 152$

在 152mg  $Cr_2O_3$  中含 Cr 104mg

在 1mg  $Cr_2O_3$  中含 Cr =  $\frac{104}{152} = 0.7mg$

$BaCrO_4$        $M = 253.4$

在 253.4mg  $BaCrO_4$  中含 Cr 52mg

在 1mg  $BaCrO_4$  中含有 Cr =  $\frac{52}{253.4} = 0.2mg$

从上面两例计算中可知，以  $\text{BaCrO}_4$  称量形式进行称量可得较小误差。

### 3、沉淀剂的选择：

①沉淀剂应选择性高，而且应为易挥发、易分解，便于灼烧除去。

②沉淀剂应具有特效性。

有机沉淀剂：具有较大分子量和选择性，具有较小的溶解度，带有鲜艳的颜色和便于洗涤的结构。其所形成的沉淀只需要烘干即可称量。

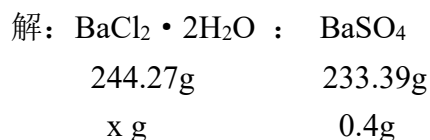
## 三、试样和沉淀剂用量的计算

试样的量~组分的量~沉淀剂的量

一般情况：无定形沉淀：称量式的质量控制在 0.1—0.2g。

晶形沉淀：称量式的质量控制在 0.3—0.5g。

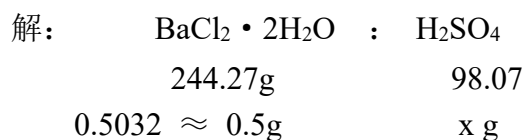
例 1：欲测定  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中 Ba 的含量，应称取试样若干克？如灼烧后的沉淀  $\text{BaSO}_4$  质量为 0.4g。



$$x = \frac{0.4 \times 244.27}{233.39} \approx \frac{0.4 \times 240}{230} \approx 0.42\text{g}$$

实际称取试样要用分析天平，也可比 0.4g 稍多。

例 2：在测定  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中 Ba 含量时，设称取的试样为 0.5032g，试计算所需 V ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 的体积。[c ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) = 2mol/L]



$$x = \frac{98.07 \times 0.5}{244.27} \approx 0.2 \text{ (g)}$$

设 c ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) = 2mol/L 时：

$$\text{则 } 2 \cdot V (1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.2}{2}$$

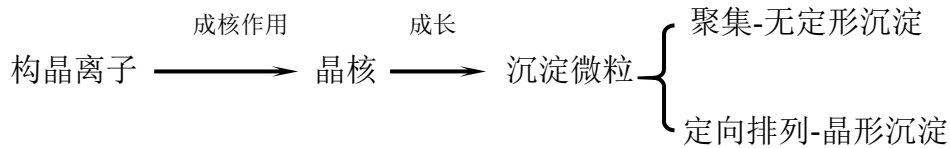
$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.049}{0.049} \approx 2\text{ml}$$

一般要求所加入的沉淀剂过量，按理论过量 50~100%。即加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为 3~5ml。

## 四、沉淀的条件

### 1、沉淀的形状

沉淀的形成，一般经历如下过程：

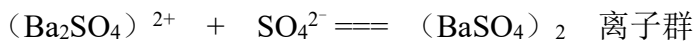
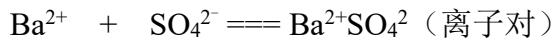


#### ① 晶核的形成：

- 均相成粒作用
- 异相成粒作用

均相成核作用：是指构晶离子在过饱和溶液中，通过离子的缔合作用，自发地形成晶核。

例如： $\text{BaSO}_4$  均相成核过程，可表示如下：



在过饱和溶液中，由于静电作用， $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 为离子对，离子对进一步结合 $\text{Ba}^{2+}$ 或 $\text{SO}_4^{2-}$ 形成离子群，当离子群成长到一定大小时，就成为晶核。

异相成核作用：是指溶液中混有固体微粒，在沉淀过程中，这些微粒起着晶种的作用，诱导沉淀的形成。

#### ②晶形沉淀和无定形沉淀的生成：

晶核形成后，溶液中的构晶离子向晶核表面扩散并沉积在晶核上，使核逐渐长大，到达一定程度时成为沉淀微粒。

#### 无定形沉淀和晶形沉淀是怎样形成的呢？

聚集速度：在沉淀形成过程中，溶液中的离子以较大速度互相结合成小晶核，这种作用速度称为聚集速度。

定向速度：以静电引力使离子按一定顺序排列于晶格内，这种作用速度为定向速度。

聚集速度 > 定向速度，形成无定形沉淀。

聚集速度 < 定向速度，形成晶形沉淀。

## 2、形成晶形沉淀的条件

①沉淀要在适当稀的溶液中进行，这样结晶核生成的速度就慢，容易形成较大的晶体颗粒。

②在不断搅拌的情况下慢慢加入沉淀剂，尤其在开始时，要避免溶液局部形成过饱和溶液，生成过多的结晶核。

③要在热溶液中进行沉淀。因为在热溶液中沉淀的溶解度一般都增大，这样可使溶液的过饱和度相对降低，从而使晶核生成得较少。同时在较高的温度下晶体吸附杂质质量也较少。

④过滤前进行“陈化”处理，在生成晶形沉淀时有时并非立刻沉淀完全，而是需要一定时间，此时小晶体逐渐溶解，大晶体继续成长，这个过程称“陈化”作用。

## 3、形成无定形沉淀的条件

①在热溶液中进行，既可防止形成胶体溶液，又可减少杂质的吸附量。

②加入电解质（如挥发性的铵盐）作凝结剂，破坏胶体溶液。

③在浓溶液中，迅速加入沉淀剂并不断搅拌可促使微粒凝聚。

④沉淀定全后，用热水冲稀。在浓溶液中进行沉淀时，会增加杂质吸附量，因此沉淀后立即加入热水转入溶液。

⑤冲稀后立即过滤，因为这类沉淀不需要陈化，而且趁热过滤可以加快过滤速度。

**讲课后评：**称量式分子量要求大，被测组分百分含量要按例题中只强调分子量大，而未强调组分百分含量的问题，有学生提问，故在今后教学中要注意此问题。