

# 揭阳职业技术学院

Jieyang PolyTechnic College

## 教 案

系（部）： 化学工程系

讲授课程：《分析化学》

任课教师：王宜民

揭阳职业技术学院化学工程系

# 分析化学课程综述

## 一、本课程的主要内容

分析化学是全日制专科应用化工技术 商检技术专业学生必修的化学基础课。开设此课程的任务和目的是：以阐明本门学科的系统知识为主，同时结合化学专业对化学基础的要求，为学生学习后继课程和继续自学打下良好的基础。

## 二、本课程与其他课程的关系

本课程是一门综合性技能课与其它课程，能同很多门检测课程建立联系，但都比其它课程更注重基础和技能的培养。

## 三、本课程的现状

《分析化学》是应用化工技术、商检技术专业一门实用性非常强的核心技能课。课程内容与工作岗位对接性强，课程教学经验累积丰富。

## 四、本课程的发展

努力方向：

- a、采用项目式教学，将教学内容项目化；
- b、采用课室与实训室“融合室”教学场所；
- c、通过“理论—仪器—操作”三元一体，建立教学通道；
- d、教学组织方式上以“学习型”团队式分组学习，培养学生的团队合作精神；
- e、教学过程中通过团队建设，为学生酿造温馨的学习、工作氛围，增进学生之间的情感、友谊；

授课日期		教案编号	
课程名称	《分析化学》		专业班级 应用化工、商检技术
教材名称	《分析化学》		
授课题目	定量分析中的误差及有效数字		
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、掌握绝对误差、相对误差、平均偏差、相对平均偏差及标准偏差的概念和计算方法，明确准确度、精密度的概念及两者间的关系。 2、掌握提高分析结果准确度的方法。 3、掌握系统误差和偶然误差的概念及减免方法。 4、掌握有效数字的概念及运算规则，并能实践中灵活运用。		
教学重点	准确度和精密度表示方法；误差来源及消除方法；有效数字及运算法则。		
教学难点	良好工作习惯的培养； 职业诚信的培养。		
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	项目式教学+讲授+实训		
思考题	原始数据讨论分析		
作 业	课后习题		
教学后记	大部分学生能习惯老师的教学方式，但仍然有少数几个同学学习兴趣不高，不爱学习，老师在引导和激发学生的学习热情仍然任重道远，对团队学习的管理能力还有待在实践中提高。		

## 定量分析中的误差及有效数字

### 本章教学目的：

- 1、掌握绝对误差、相对误差、平均偏差、相对平均偏差及标准偏差的概念和计算方法，明确准确度、精密度的概念及两者间的关系。
- 2、掌握提高分析结果准确度的方法。
- 3、掌握系统误差和偶然误差的概念及减免方法。
- 4、掌握有效数字的概念及运算规则，并能在实践中灵活运用。

**教学重点与难点：**准确度和精密度表示方法；误差来源及消除方法；有效数字及运算法则。

### 教学内容：

#### 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 (E) = 测得值 (X) - 真实值 (T)

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

绝对误差：表示测定值与真实值之差。

相对误差：误差在真实值（结果）中所占百分率。

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。

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

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

**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

**什么是偏差：表示几次平行测定结果相互接近的程度。**

(1) 偏差的表示：绝对偏差 (d) =  $\bar{X} - X$

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

绝对偏差：单项测定与平均值的差值。

相对偏差：绝对偏差在平均值所占百分率或千分率。

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。

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。

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

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

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

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

(3) 标准偏差 S:

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

$$\text{相对标准偏差} = S / \bar{X} \times 100\%$$

**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

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

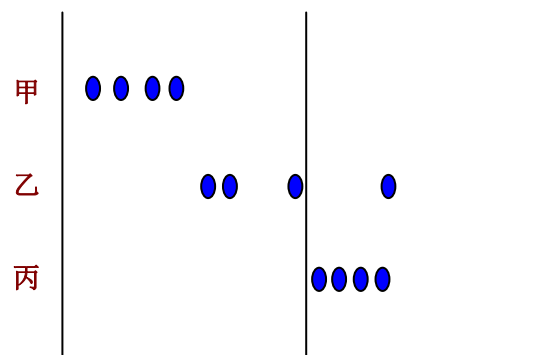
$$\text{第二组: } \bar{d}_2 = \frac{\sum |d_i|}{n} = 0.24$$

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

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。

准确度高必须精密度高，精密度高并不等于准确度高。

## 二、误差来源及消除方法

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。

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。

### 3、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 $\pm 0.0002$ 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。

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

$$\text{被测组分含量} = \text{测的含量} \times \text{校正系数}$$

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。

### 三、有效数字及运算法则

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， $10\text{ml} < V_{\text{测}} < 50\text{mL}$ ； $V_{\text{测}} < 10\text{mL}$ 。

4、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。

5、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 $\rightarrow$ 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:  $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = ?$ 

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

$$= 0.3283456$$

以相对误差最大的为准。

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

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

$$1.5782 \quad \text{RE} = \frac{\pm 0.00001}{1.05782} \times 100\% = \pm 0.0009\%$$

#### 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。

**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。**

## 化验分析数据处理及结果计算

### 本章教学目的：

- 1、了解分析化学常用计量单位。
- 2、掌握化学分析中常用的溶液浓度表示方法。
- 3、掌握分析化学计算基础。
- 4、掌握可疑值概念，分析数据的取舍方法 4d、Q 检验法、Grubbs 法，它们的特点及相互关系。
- 5、理解平均值精密度的表示方法，平均值的置信区间。

**教学重点与难点：**溶液浓度表示方法；滴定分析结果计算；可疑数据的取舍。

### 教学内容：

## 第一节 分析化学中的计量关系

### 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： $\text{H}_2\text{O}$  为基本单元，则 0.018kg 水为 1mol 水。

$\text{H}_2\text{SO}_4$  为基本单元，则 0.098kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为 1mol。

$1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$  为基本单元，则 0.098kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2$  其质量为 2.016g；

1 mol  $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$  其质量为 53.00g；

1 mol  $1/5 \text{KMnO}_4$  其质量为 31.60g。

**2、质量 (m)：** 单位为千克 (kg)；克 (g)；毫克 (mg)；微克 ( $\mu\text{g}$ )。

$1\text{kg} = 1000\text{g} = 1 \times 10^6\text{mg} = 1 \times 10^9 \mu\text{g}$

**3、体积 (V)：** 单位为米<sup>3</sup> ( $\text{m}^3$ )

分析化学中：升 (L)；毫升 (ml)；微升 ( $\mu\text{l}$ )。

$1\text{m}^3 = 1000\text{L} = 1 \times 10^6\text{ml} = 1 \times 10^9 \mu\text{l}$

**4、摩尔质量 ( $M_B$ )：** 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 ( $V_m$ )：** 单位为  $\text{m}^3/\text{mol}$ ；常用 L/mol。

理想气体：22.4L/mol。

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

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

**7、元素的相对原子质量 ( $A_r$ )**

指元素的平均原子质量与  $^{12}\text{C}$  原子质量的 1/12 之比。

**8、物质的相对分子质量 ( $M_r$ )，即以前的分子量。**

指物质的分子或特定单元平均质量与  $^{12}\text{C}$  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:

$c_B$ —物质B的物质的量浓度, mol/L;

$n_B$ —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

$\omega_B$ 表示, 量纲为1。

$$\omega_{(HCl)}=0.38 \text{ 或 } \omega_{(HCl)}=38 \%$$

质量分数表示: mg/g、 $\mu$ g/g、ng/g

##### 3、质量浓度

B的质量浓度 = B的质量/混合物的体积

$\rho_B$ 表示, 单位为g/L或mg/L、 $\mu$ g/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。

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

例如:  $T_{\text{HCl}} = 0.001012\text{g/ml}$  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。

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

$T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.005316\text{g/mol}$  HCl 溶液, 表示每毫升此 HCl 溶液相当于 0.005316g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。这种滴定度表示法对分析结果计算十分方便。

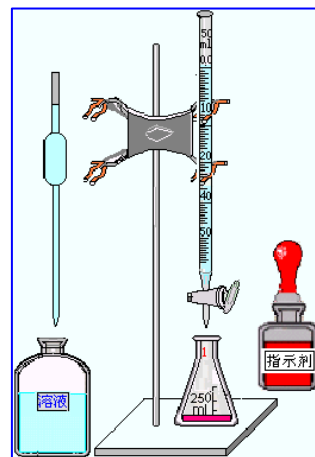
## 第二节 滴定分析结果计算

### 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:

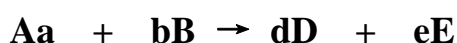
滴定管、三角瓶、标准溶液、  
被测溶液、指示剂



3、滴定分析法 (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：

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \text{ 式中： } c_1、V_1 \text{—稀释前某溶液的浓度和体积；}$$

$$c_2、V_2 \text{—稀释后所需溶液的浓度和体积。}$$

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 1.47g(±10%) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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 1.19g·mL<sup>-1</sup>，其中 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 0.1mol·L<sup>-1</sup> 的稀盐酸 1.0×10<sup>3</sup>mL，需要量取浓盐酸多少毫升？(c<sub>HCl</sub> = 12 mol·L<sup>-1</sup>)

(1) 解：已知 M<sub>HCl</sub> = 36.46 g·mol<sup>-1</sup> c<sub>HCl</sub> = (1.19g·mL<sup>-1</sup> × (1.0 × 10<sup>3</sup>mL) × 0.37) / 36.46 g·mol<sup>-1</sup> = 12 mol·L<sup>-1</sup>

(2) 解：根据稀释定律

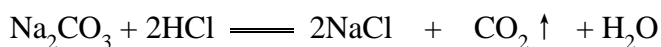
$$(n_{\text{HCl}})_{\text{前}} = (n_{\text{HCl}})_{\text{后}} \quad (c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})_{\text{前}} = (c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})_{\text{后}}$$

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

用 10mL 量筒量取 9mL 浓盐酸，注入 1000mL 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 HCl 溶液的浓度，称取 0.2023g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，滴定至终点时消耗 HCl 溶液 37.70mL，计算 HCl 溶液的浓度。

解：已知 M<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> = 105.99 g·mol<sup>-1</sup>



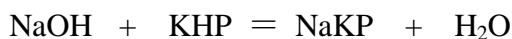
$$c_{\text{HCl}} = 2 (m/M)_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / V_{\text{HCl}} \quad c_{\text{HCl}} = 2 \times (0.2023\text{g} / 105.99\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) / 37.70 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$= 0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例 4：要求在标定时用去 0.10mol·L<sup>-1</sup> 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（H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>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<sub>KHP</sub> = 204.22 g·mol<sup>-1</sup>



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

(1) V=20mL

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

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

(2) V=25mL

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

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

同理计算以草酸为基准物质情况。

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



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

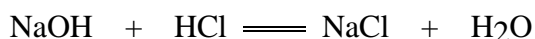
$$(2) V=25\text{mL}, m = 0.16\text{g}$$

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 120gNaOH 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：



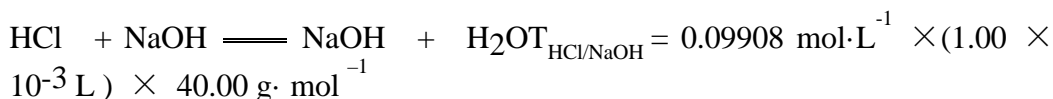
$$c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

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

### 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？

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



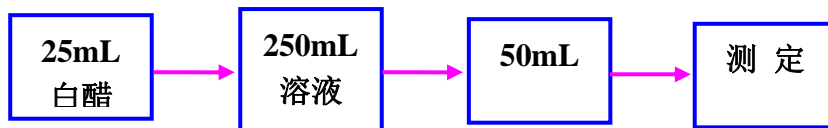
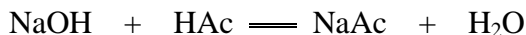
$$T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0.00396 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

### 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0.1000mol·L<sup>-1</sup>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。

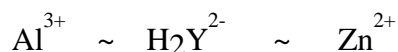
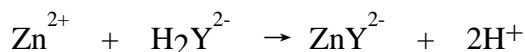
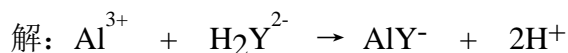
解：



- (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？



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

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

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

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

$$\text{铝的含量} = 8.85\%$$

### 第三节 分析结果数据处理

#### 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。

## 二、分析结果数据的取舍

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。

### 三、平均值精密度的表示方法:

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:

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

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

$\bar{d}$  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
$\bar{X} = 67.45$	$\Sigma  d  = 0.14$	$\Sigma d^2 = 0.0046$

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

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

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

### 四、平均值置信区间

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<sub>x</sub>**：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
$\bar{X} = 60.05$	$\Sigma d = 0.16$	$\Sigma d^2 = 0.0070$
$\Sigma d^2$	0.0070	
$S = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = \frac{0.0070}{5-1} = 0.04$		
$P = 95\%$	$f = 5 - 1 = 4$	

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

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。

**讲课后评**：平均值精密度的概念，教材中讲解的很模糊，需要在讲课中明确。



## 第一节 滴定分析法概述

### 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、指示剂、滴定终点和滴定误差的概念。
- 3、理解酸碱指示剂的特点、变色原理、变色范围、影响变色范围的因素。
- 4、了解混合指示剂。

**教学重点:**基准试剂和标准溶液；酸碱指示剂。

### 教学内容：

#### 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： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 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： $\text{KMnO}_4$ 测定 $\text{Ca}^{2+}$ 。

### 三、标准溶液与基准物质

#### 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	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	270-300℃干燥 2-2.5h
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	110-120℃干燥 1-2h
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	100-110℃干燥 3-4h
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	130-140℃干燥 1-1.5h
氧化锌	$\text{ZnO}$	800-900℃干燥 2-3h
氯化钠	$\text{NaCl}$	500-650℃干燥 40-45min
硝酸银	$\text{AgNO}_3$	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： $T_{s/x}$  单位：g/ml

例题：

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

表示1mL  $\text{KMnO}_4$ 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。

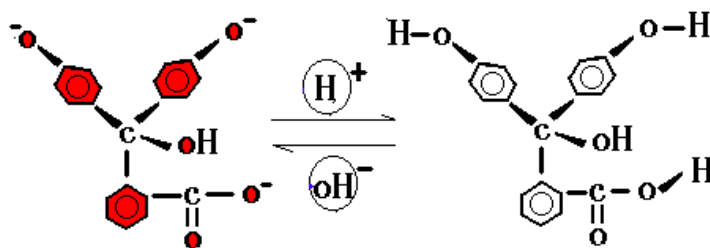
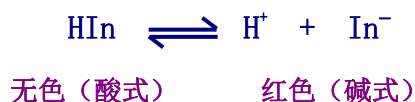
③每瓶试剂溶液必须标明名称、规格、浓度和配置日期的标签。

### 三、酸碱指示剂

#### 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  $\text{pH} \leq \text{pK}_{\text{HIn}} - 1$  时，只能看到酸式色 $[\text{HIn}]$ ；

当 $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \leq 1/10$ ，即  $\text{pH} \geq \text{pK}_{\text{HIn}} + 1$  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。

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} \pm 1$$

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

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  $\text{pK}_a=3.4$ ，理论计算其变色范围为： $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1 = 3.4 \pm 1 = 2.4 \sim 4.4$ ，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	$\text{pH} < 4.4$	$\text{pK}_{\text{HIn}} = 5.0$	$\text{pH} > 6.2$
	红色		黄色
溴甲酚绿	$\text{pH} < 4$	$\text{pK}_{\text{HIn}} = 4.9$	$\text{pH} > 5.6$
	黄色		蓝色
一份 0.2% 甲基红 + 3 份 0.1% 溴甲酚绿			
	$\text{pH} < 4.0 \sim 4.4$	$\text{pK}_{\text{HIn}} = 5.4$	$\text{pH} > 5.6 \sim 6.2$
	<u>红+黄</u>	<u>橙+绿</u>	<u>黄+蓝</u>
	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 )。

### 第三节 配位滴定法

#### 教学目的：

- 1、了解配合物概念及结构特征。
- 2、掌握乙二胺四乙酸 (EDTA) 配位剂特点及其在分析测定中的应用。
- 3、掌握溶液 pH 对配位滴定的影响。
- 4、了解金属指示剂的作用原理及需要条件。

#### 教学重点：

掌握配位滴定分析法的基本原理、金属指示剂的原理、常用的 EDTA 在分析应用方面的特性。

#### 教学内容：

#### 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： $\text{NH}_3$           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。
  - ③ 配位反应速度要足够快。
  - ④ 有适当的反映理论终点到达的指示剂或其它方法。

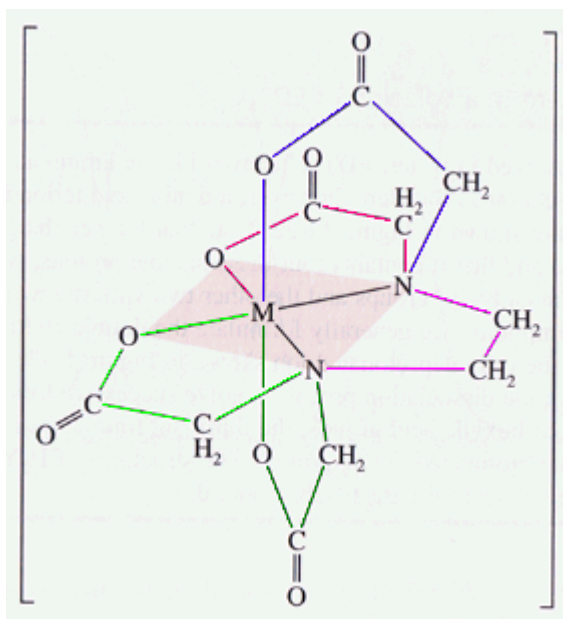
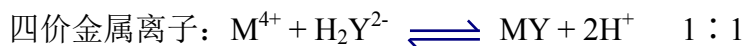
#### 二、EDTA 及其分析应用方面的特性

- 1、EDTA 的性质：

EDTA: Ethlene-diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸

分子结构：





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

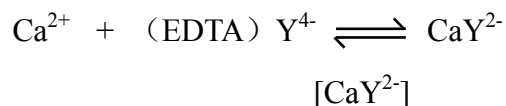
#### 1、配合物的稳定常数



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

$K_{MY}$  越大，配合物越稳定。

例：MY 型（1：1）配合物



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

$$K_{\text{稳}} = \log K_{CaY^{2-}} = 10.69$$

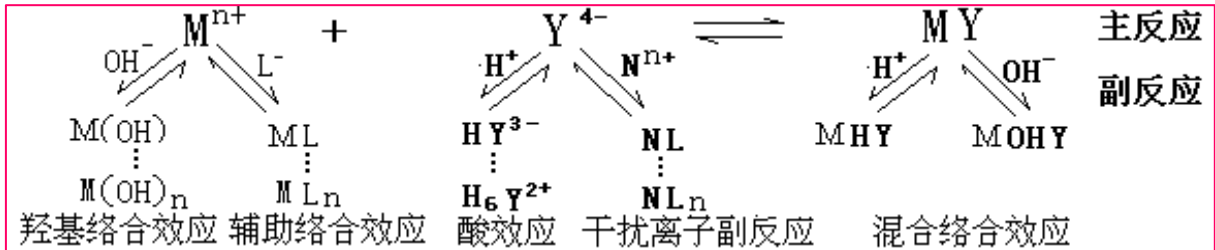
**介绍：K<sub>不稳</sub> = 1/K<sub>稳</sub>**

**MY<sub>n</sub> 型 (1 : n) 配合物不作介绍。**

**介绍表 7-8 EDTA 配合物的 logK<sub>MY</sub> 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， $K_{MY}$  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  $H^+$  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  $\alpha_{Y(H)}$  来描述。

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

[Y] 为游离的  $[Y^{4-}]$  的浓度，起配合作用的平衡浓度；

[Y'] 为未与 M 配位的 EDTA 的总浓度。

$$[Y'] = [Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y] + [H_5Y] + [H_6Y]$$

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

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

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

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

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

4、配合物的条件稳定常数（又称表观稳定常数）

pH 越小  $\alpha_{Y(H)}$  越大，即 [Y] 越低。

酸度不同，EDTA 与金属离子的配合能力就不同了。

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

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

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

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， $\log \alpha_{Y(H)} = 6.45$

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

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。

### 6、EDTA 酸效应曲线

设金属离子浓度为 0.02mol/L，则滴定要求

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

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

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

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  $\log \alpha_{Y(H)} \leq \log K_{MY} - 8$

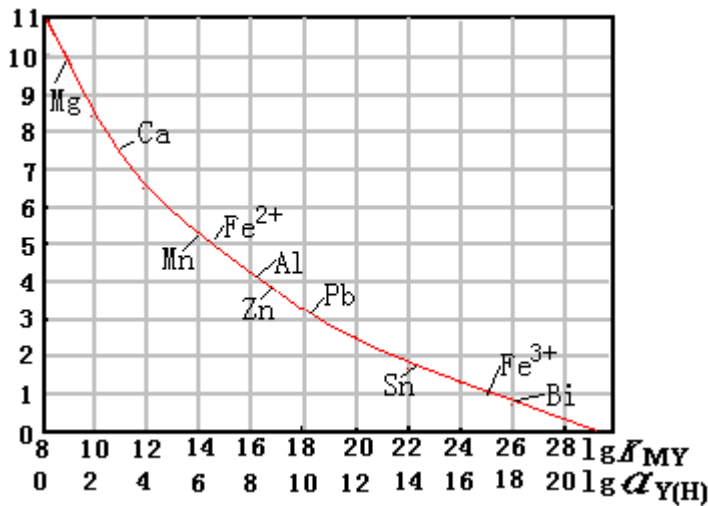
计算最高允许酸度： $\log \alpha_{Y(H)} = \log K_{MY} - 8$

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。

用该方法算出滴定各种离子的最高酸度, 绘成 pH~ $K_{MY}$  曲线, 就得到酸效应曲线或称为林旁曲线。



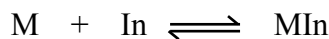
讲解酸效应曲线。

曲线上金属离子位置所对应的 pH 值, 就是滴定该种离子时所允许的最小 pH 值, 即最大酸度。

#### 四、金属指示剂

金属指示剂 (metallochrome indicator): 在配位滴定中, 通常利用一种能与金属离子生成有色配合物的显色剂指示滴定过程中金属离子浓度的变化。这种显色剂称为金属离子显色剂又称为金属指示剂。

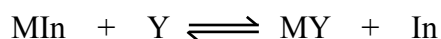
##### 1、金属指示剂变色原理



金属离子 指示剂

颜色甲 颜色乙

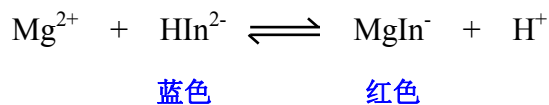
滴入 EDTA 时金属离子逐步被配合, 当达到反应的等当点时, 已与指示剂配合的金属离子被 EDTA 夺出, 释放出指示剂。



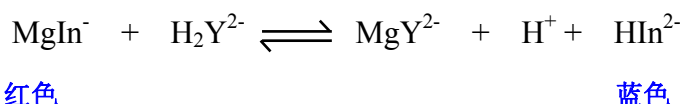
颜色乙

颜色甲

例如：用 EDTA 标准溶液滴定镁，当加入铬黑 T（以  $H_3In$  表示其分子式）为指示剂，在  $pH=10$  的缓冲溶液中为蓝色，与镁离子配位生成红色配合物。



滴入 EDTA 时，当达到反应的等当点时， $H_2Y^{2-}$  逐渐夺取配合物中  $Mg^{2+}$  而形成了更稳定的配合物  $MgY^{2-}$ 。



**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： $\log K_{MIn^{-}} > 4$

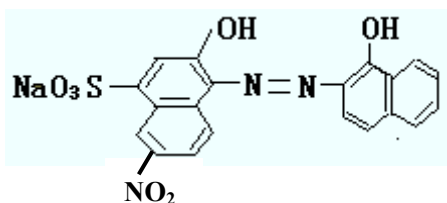
同时还要求： $\log K_{MY^{2-}} - \log K_{MIn^{-}} \geq 2$

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  $Al^{3+}$  等离子的存在对测定有干扰，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  $\text{H}_2\text{In}^-$  表示。



pH 6.3      pH = 8~11      pH > 11.5

红紫色      蓝色      橙黄色

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。



pH < 7.4      pH = 8~13      pH > 13.5

粉红色      蓝色      粉红色

当 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。

**讲课后记：**该教材中表观稳定常数及条件稳定常数使用混乱，应向学生明确这个问题；钙指示剂的命名为 2-羟基-1-(2-羟基-4-磺酸-1-萘偶氮基)-3-萘甲酸；p274 页表 7-7 中 pH = 5 时，数值为 6.45 而不是 6.6，应更正。

## 氧化还原滴定法

### 本章教学目的：

- 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。从而明确严格控制反应测定结果的关键。
- 3、熟练掌握碘量法的分析原理、指示剂变色原理及误差来源。

**教学重点与难点：**氧化还原滴定法中各种不同方法的反应实质。

### 教学内容：

#### 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

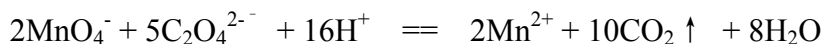
氧化还原滴定法的特点及与酸碱滴定法的比较：

- 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**

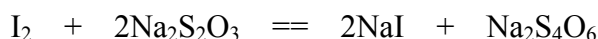
##### 2、氧化还原滴定法滴定终点的确定

###### ①标准溶液自身做指示剂



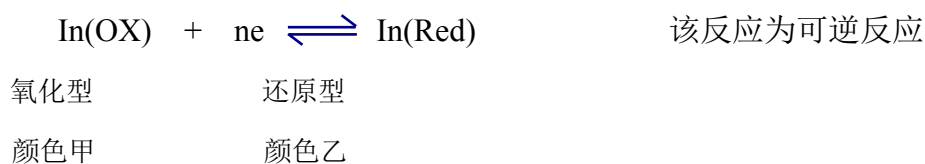
高锰酸钾为紫色，极稀溶液中呈无色。过量的半滴  $\text{KMnO}_4$ ，溶液变粉色。

###### ②专属指示剂

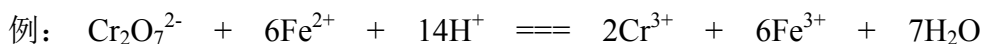


稍过量的碘标准溶液与溶液中的淀粉指示剂形成浅蓝色。

## 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。

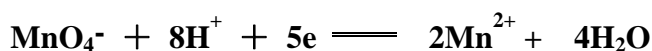
指示剂的标准电极电位和终点电位越接近误差越小。

介绍表 7—12 常用的氧化还原指示剂。

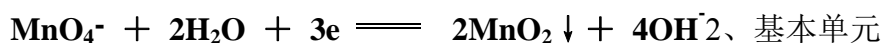
## 二、高锰酸钾法

## 1、原理

① 在强酸溶液中



② 在弱酸或弱碱溶液中



①式中  $\text{KMnO}_4$  基本单元为  $1/5 \text{KMnO}_4$ 。

②式中  $\text{KMnO}_4$  基本单元为  $1/3 \text{KMnO}_4$ 。

## 3、条件控制

① 式的反应常用，条件是用硫酸酸化。

**为什么不能用硝酸和盐酸？**

**硝酸：因其具有氧化性与被测物反应；**

**盐酸：因其具有还原性与  $\text{KMnO}_4$  反应。**

② 式的反应不常用，因有  $\text{KMnO}_4 \downarrow$  生成，不易观察终点。

## 4、应用

① 直接法测还原性物质：

例： $\text{KMnO}_4$  测定  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  含量。

② 间接法测氧化性物质：

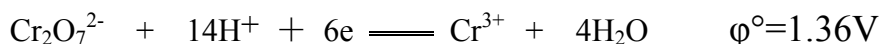
例：氧化型物质+还原剂标准溶液（一定量），用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液返滴定剩

余的还原剂标准溶液。

### 三、重铬酸钾法

#### 1、原理：

在酸性溶液中



2、基本单元： $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49.03\text{g/mol}$

3、与  $\text{KMnO}_4$  法的比较：

①氧化性比较： $\text{KMnO}_4 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

② $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液较稳定，置于密闭容器中，浓度可保持较长时间。

③  $\varphi^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.36\text{V}$   $\varphi^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1.36\text{V}$

因此  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  不会氧化氯离子而产生误差，可以在盐酸介质中进行滴定。

④ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  可直接配制标准溶液，而  $\text{KMnO}_4$  不可直接配制。

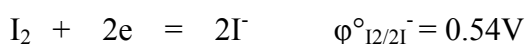
⑤ $\text{KMnO}_4$  法不用指示剂，它自身为指示剂，而  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  法需要用氧化-还原指示剂。

### 四、碘量法

#### (一) 方法简介

碘量法：利用碘的氧化性、碘离子的还原性进行物质含量测定的方法。

原理：



$\text{I}_2$  是较弱的氧化剂； $\text{I}^-$  是中等强度的还原剂。

1、直接碘量法（又称碘滴定法）：它是利用碘作标准溶液直接滴定一些还原性物质的方法。



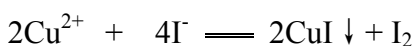
测定范围： $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{AsO}_3^{2-}$ 、 $\text{SnO}_4^{2-}$  等。

测定条件：微酸性或中性溶液中进行。

受测定条件的限制，本方法不太使用。

2、间接碘量法：利用  $\text{I}^-$  离子的还原性（通常使用  $\text{KI}$ ）与氧化性物质的反应生成游离的碘，再用还原剂（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）的标准溶液滴定，从而测出氧化性物质含量。

例：在酸性条件下：

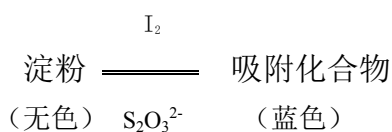


该方法是碘量法的基础。

基本单元： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  失去  $1e$        $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248.28\text{g/mol}$

$\text{I}_2$  获得  $2e$        $M(1/2\text{I}_2) = 126.92\text{g/mol}$

指示剂：常用淀粉为指示剂。

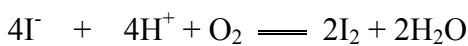


直接碘量法：由无色变蓝色

间接碘量法：由蓝色变无色

### 3、碘量误差来源

- ①碘具有挥发性，易损失；
- ② $\text{I}^-$ 在酸性溶液中易被来源于空气中的氧化而析出  $\text{I}_2$ ；



因此，用间接碘量法测定时最好在碘量瓶中进行，并避免阳光照射。为了减少  $\text{I}^-$  与空气的接触，滴定时不应过度摇动。

#### (二) 标准溶液的配制和标定

##### 1、碘标准溶液的配制和标定

- ①升华法制得的纯碘，可作为基准物用直接法配制。
- ②市售的  $\text{I}_2$  因含有杂质，可用间接法配制，再用基准物标定。

基准物： $\text{As}_2\text{O}_3$ 。

#### 配制 $\text{I}_2$ 时需注意：

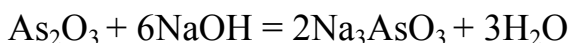
[1] $\text{I}_2$  先溶于 40%KI 溶液中，再加水稀释后（KI 浓度为 4%左右）；因为  $\text{I}_2$  难溶中水，但易溶于 KI 中。  $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$

[2] $\text{I}_2$  应保存在带严密塞子的棕色瓶中，放置暗处。

[3] $\text{I}_2$  腐蚀金属和橡皮，所以必须用酸式滴定管（棕色）。

#### 配制 $\text{As}_2\text{O}_3$ 时需注意：

(1) $\text{As}_2\text{O}_3$  溶于 NaOH 溶液中。



(2)用 HCl 中和过量的 NaOH, 用酚酞作指示剂。



**加入 NaHCO<sub>3</sub>**

注: 保持溶液 pH=8

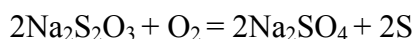
2、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液的配制和标定:

因为 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 容易风化, 常含一些杂质如 S、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl, 并且溶液不稳定, 易分解。

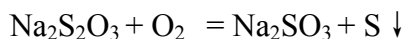
a. 与溶解在水中的 CO<sub>2</sub> 反应



b. 与空气中的 O<sub>2</sub> 反应



c. 与水中微生物反应



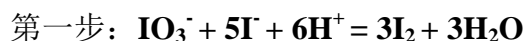
根据上述原因, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液的配制应采取下列措施:

第一: 用煮沸冷却后的蒸馏水配制, 以除去微生物

第二: 配制时加入少量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 使溶液呈弱碱性 (在此条件下微生物活动力低)

第三: 将配制溶液置于棕色瓶中, 放置 8-10 天, 再用基准物标定, 若发现溶液浑浊, 需重新配制。

标定 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液基准物有 KIO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等。

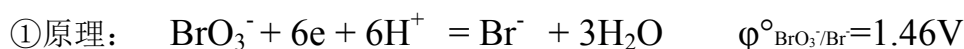


(连 4 硫酸根)

指示剂: 淀粉溶液

## 五、溴酸钾法

1、溴酸钾法: 以 KBrO<sub>3</sub> 为标准溶液的滴定分析法。

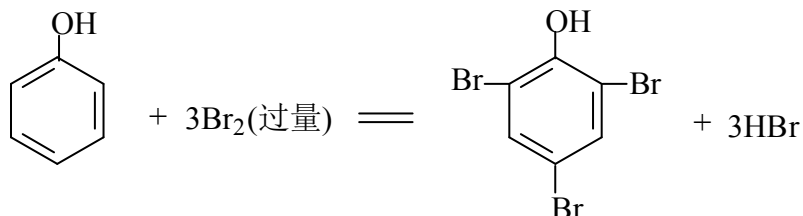


在酸性溶液是强氧化剂。

②基本单元: KBrO<sub>3</sub> 在反应中获 6e

基本单元:  $M(1/6 \text{KBrO}_3) = 27.83 \text{g/mol}$

③应用: 主要用于测定有机物,通常在  $\text{KBrO}_3$  标准溶液中加入过量  $\text{KBr}$ , 将溶液酸化。



析出的  $\text{I}_2$  用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定。

溴酸钾法常与碘量法配合使用,可以测定苯、苯酚、苯胺、水杨酸等。

## 2、溴酸钾标准溶液的配制

$\text{KBrO}_3$ - $\text{KBr}$  标准溶液的配制时,用直接法精确称取  $2.784 \text{g}$  在  $130\text{-}140^\circ\text{C}$  干燥的分析纯级  $\text{KBrO}_3$  溶于少量水中,加入  $14 \text{g}$   $\text{KBr}$  全部溶解后转入  $1 \text{L}$  容量瓶中,加水稀释到刻度,混匀,此溶液即为  $\text{KBrO}_3$ - $\text{KBr}$  标准溶液。

**讲课后评:** 学生在氧化还原滴定法实训时对计算比较难接受,在讲解其反应原理时,要侧重讲解反应之间物质的量的转化关系,为今后实训计算打好基础。

## 第五节 沉淀滴定法

### 教学目的：

- 1、掌握沉淀滴定法对反应的要求。
- 2、掌握银量法确定理论终点的方法原理。
- 3、明确分级沉淀及沉淀转化的概念。
- 4、理解测定氯化物的条件。

**教学重点与难点：**莫尔法（铬酸钾作指示剂）作为教学重点。

### 教学内容：

#### 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。

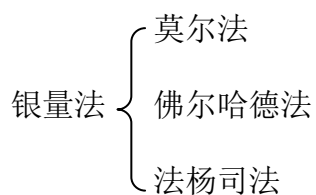
**解释：**沉淀反应很多，但能用于沉淀滴定的沉淀反应并不多，因为很多沉淀的组成不恒定，或溶解度较大，或形成过饱和溶液，或达到平衡速度慢，或共沉淀现象严重等。目前比较有实际意义的是生成微溶性银盐的沉淀反应。



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



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

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

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

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：



$$K_{sp_{AgCl}} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

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

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

$$\text{到达理论终点时: } 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4 \downarrow \text{砖红色} \quad K_{sp} = 2 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \geq K_{sp (Ag_2CrO_4)} \text{ 开始沉淀 } Ag_2CrO_4$$

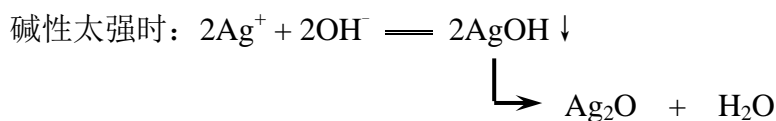
$$[CrO_4^{2-}] \geq \frac{K_{sp (Ag_2CrO_4)}}{[Ag^+]^2} = \frac{2 \times 10^{-12}}{1.8 \times 10^{-10}} = 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

实际工作中: 最适宜的用量是 5%  $K_2CrO_4$  溶液, 每次加 1~2ml (约 0.3mol/L)。

(3) 溶液的酸度:



所以滴定不能在酸性条件下进行。



通常莫尔法测 Cl 的最适宜 pH = 6.5 ~ 10.5

当有铵离子时 Cl 的最适宜 pH = 6.5 ~ 7.2

调节方式: 碱性强时: 用  $HNO_3$  调节

酸性强时:  $NaHCO_3$  或  $NaB_4O_7$  调节。

注意:  $[Ag(NH_4)_2]^+$  影响滴定。

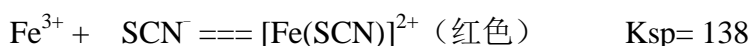
## 2、佛尔哈德法

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  $NH_4Fe(SO_4)_2$ 。

(1) 直接滴定法测定  $Ag^+$

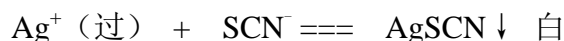
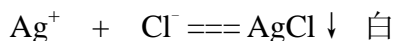
在含有  $Ag^+$  的酸性溶液中, 以铁铵矾作指示剂用  $NH_4SCN$  的标准溶液滴定。



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

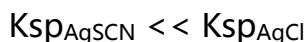
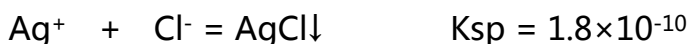
测定  $\text{Cl}^-$ ，首先向试液中加入已知量过量的  $\text{AgNO}_3$  标准溶液，然后以铁铵矾作指示剂，用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液滴定过量的  $\text{Ag}^+$ 。



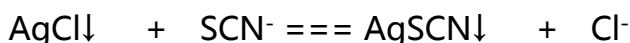
终点时： $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  红色，量少时橙色。

**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。

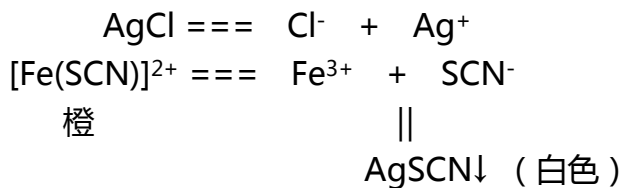
### 现象的解释：沉淀转化作用。



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。



直到被转化出来的  $[\text{Cl}^-]$  为  $[\text{SCN}^-]$  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  $\text{AgCl}$  沉淀完全后，加入  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液之前，加入 1~2ml, 1,2-二氯乙烷有机溶剂，使  $\text{AgCl}$  沉淀进入 1,2-二氯乙烷液层中不与  $\text{SCN}^-$  接触。

做法：充分摇动  $\text{AgCl}$  沉淀，使  $\text{AgCl}$  沉淀的表面上覆盖上一层有机溶剂，避

免和阻止  $\text{NH}_4\text{SCN}$  与  $\text{AgCl}$  发生转化反应。

实际应用中测定  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  时

$$\because K_{\text{spAgI}} = 8.3 \times 10^{-17} < K_{\text{spAgBr}} = 5.2 \times 10^{-13} < K_{\text{spAgSCN}} = 1.2 \times 10^{-12}$$

$\therefore$  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

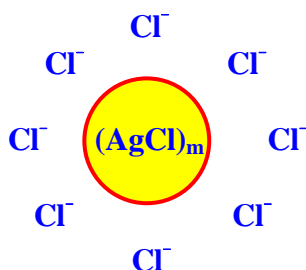
法扬司法：用吸附指示剂指示滴定终点的银量法称“法扬司法”。

**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  $\text{AgNO}_3$  标准溶液测定  $\text{Cl}^-$  生成  $\text{AgCl} \downarrow$ ，指示剂荧光黄为吸附指示剂。

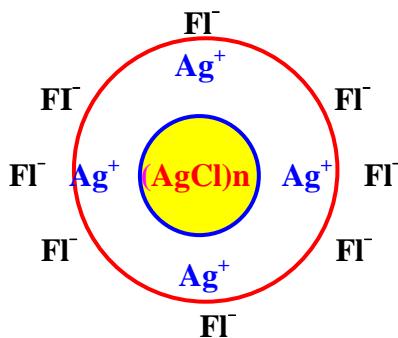


①理论终点前：

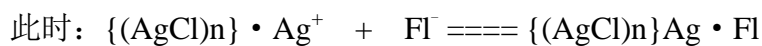


此时， $\text{AgCl}$  胶粒沉淀的表面吸附未被滴定的  $\text{Cl}^-$ ，带有负电荷 ( $\{(\text{AgCl})_m\}\text{Cl}^-$ )，荧光黄的阴离子  $\text{Fl}^-$  受排斥而不被吸附。溶液呈现荧光黄阴离子的黄绿色。

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



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。

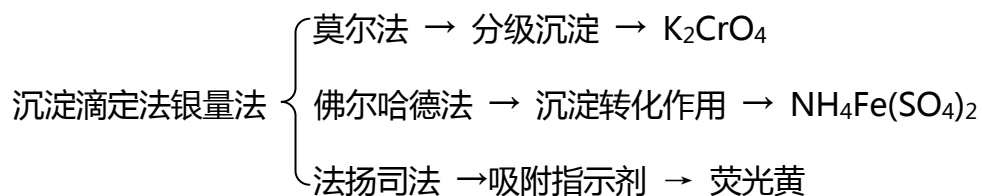
注意事项：

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  $\text{AgCl}$  分解出金属银黑色沉淀。

**教学总结：**



**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。

## 重量分析法

### 本章教学目的：

- 1、 了解沉淀中沉淀式和称量式的概念。
- 2、 明确沉淀剂选择的条件。
- 3、 掌握沉淀形成的条件。

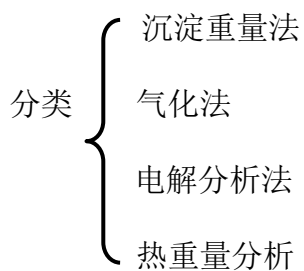
### 教学重点与难点：沉淀的条件

### 教学内容：

## 一、重量分析法原理

### 什么是重量分析法？

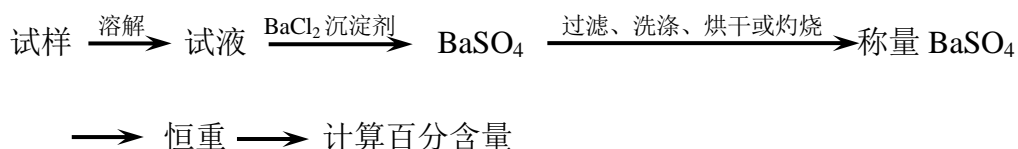
重量分析法 (gravimetric analysis)：根据反应生成物的质量来测定欲测组分含量的定量分析方法。分类如下：



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<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或BaCrO<sub>4</sub>）称量可得较小的误差？

解：Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      M = 152

在 152mg Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中含 Cr 104mg

$$\text{在 } 1\text{mg Cr}_2\text{O}_3 \text{ 中含 Cr} = \frac{104}{152} = 0.7\text{mg}$$

BaCrO<sub>4</sub>          M = 253.4

在 253.4mg BaCrO<sub>4</sub> 中含 Cr 52mg

$$\text{在 } 1\text{mg BaCrO}_4 \text{ 中含有 Cr} = \frac{52}{253.4} = 0.2\text{mg}$$

从上面两例计算中可知，以 BaCrO<sub>4</sub> 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

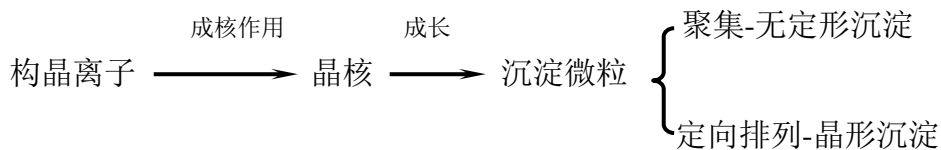
试样的量~组分的量~沉淀剂的量

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。



沉淀的形成，一般经历如下过程：

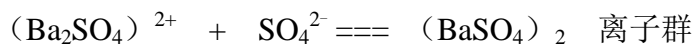
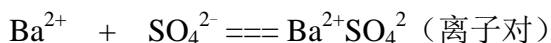


### ① 晶核的形成：

$\left\{ \begin{array}{l} \text{均相成核作用} \\ \text{异相成核作用} \end{array} \right.$

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。

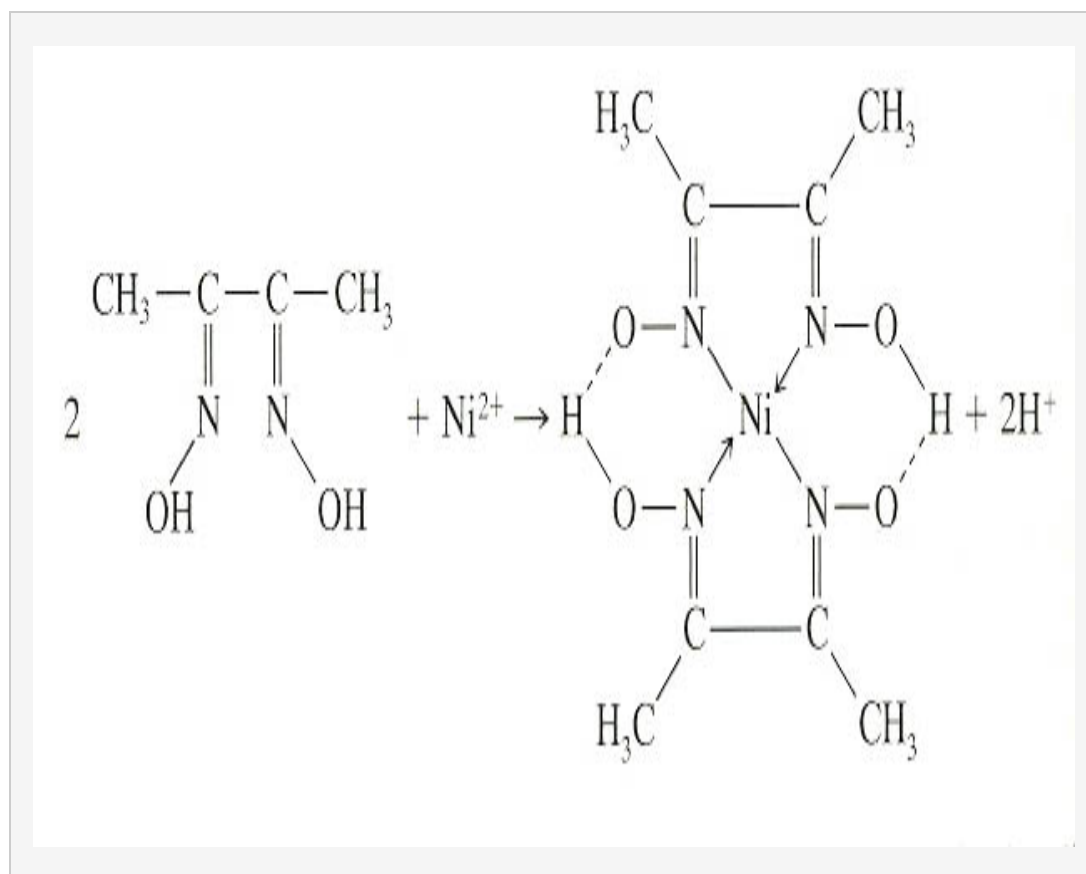
⑤冲稀后立即过滤，因为这类沉淀不需要陈化，而且趁热过滤可以加快过滤速度。

**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。

丁二酮肟

添加时间：【2007-12-27 11:24:37】

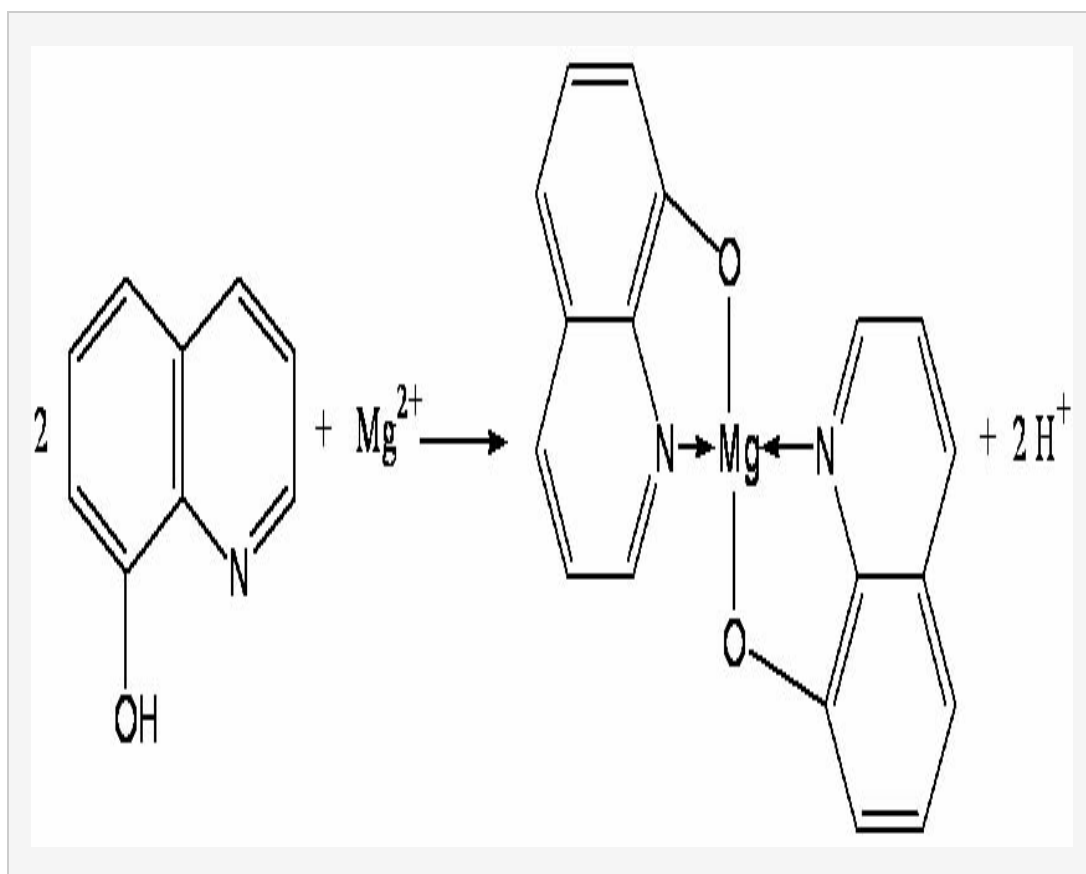
阅读次数：【626】



## 螯合物沉淀

添加时间:【2007-12-27 11:23:49】

阅读次数:【480】



共沉淀与后沉淀对分析结果的影响

添加时间:【2007-12-27 11:22:47】 阅读次数:【431】

## 共沉淀与后沉淀对分析结果的影响

杂质的量

杂质的性质

The diagram shows a lattice of  $Ba^{2+}$  (pink) and  $SO_4^{2-}$  (grey) ions. Two yellow callouts indicate inclusions: '包藏  $H_2SO_4$ ' (occlusion of  $H_2SO_4$ ) and '包藏  $BaCl_2$ ' (occlusion of  $BaCl_2$ ).

测Ba, 无影响

测S, 负误差

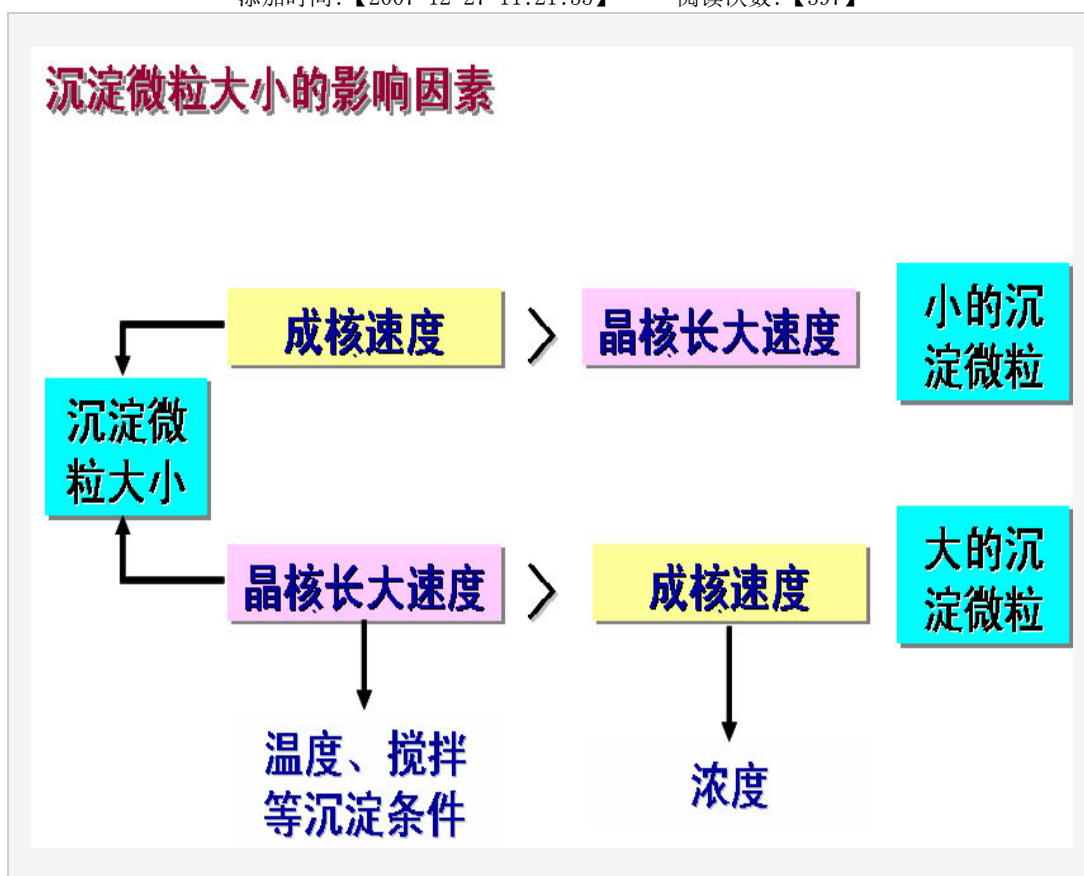
测  $SO_4^{2-}$ , 正误差

测  $Ba^{2+}$ , 负误差

## 沉淀微粒大小的影响因素

添加时间:【2007-12-27 11:21:55】

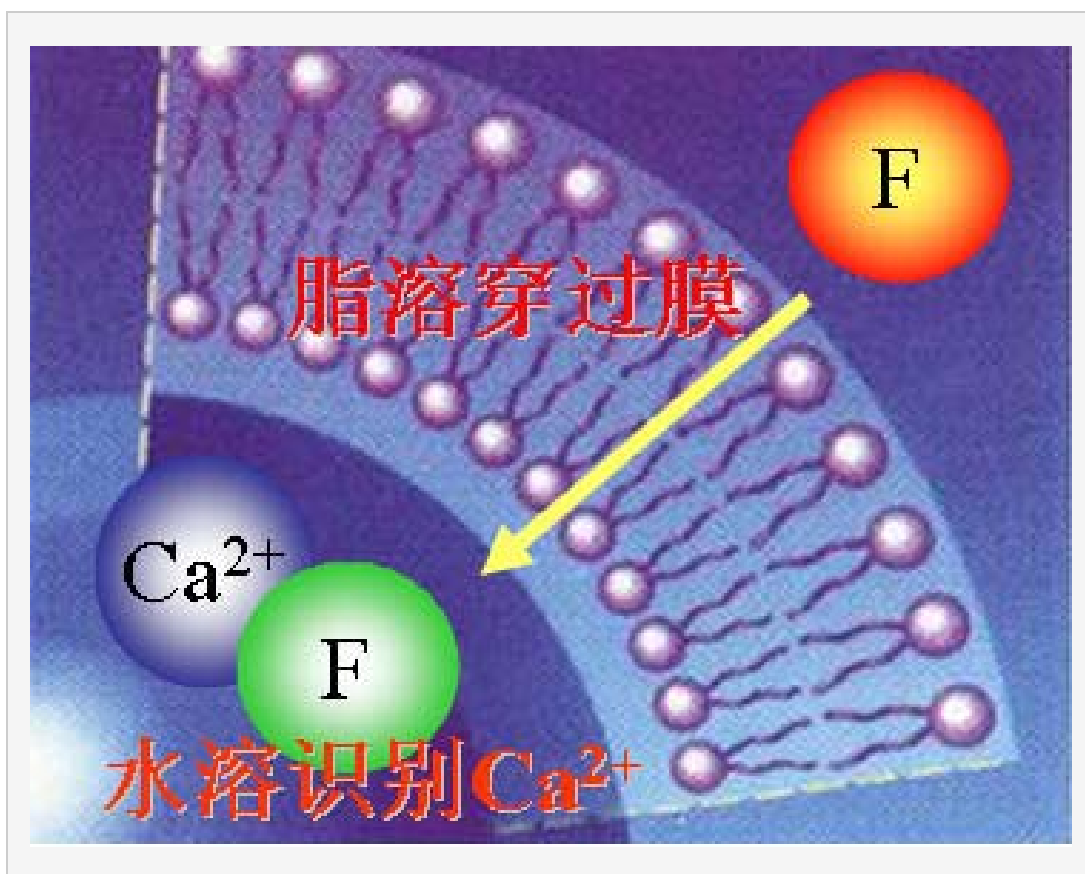
阅读次数:【397】



沉淀溶解平衡

添加时间:【2007-12-27 11:20:49】

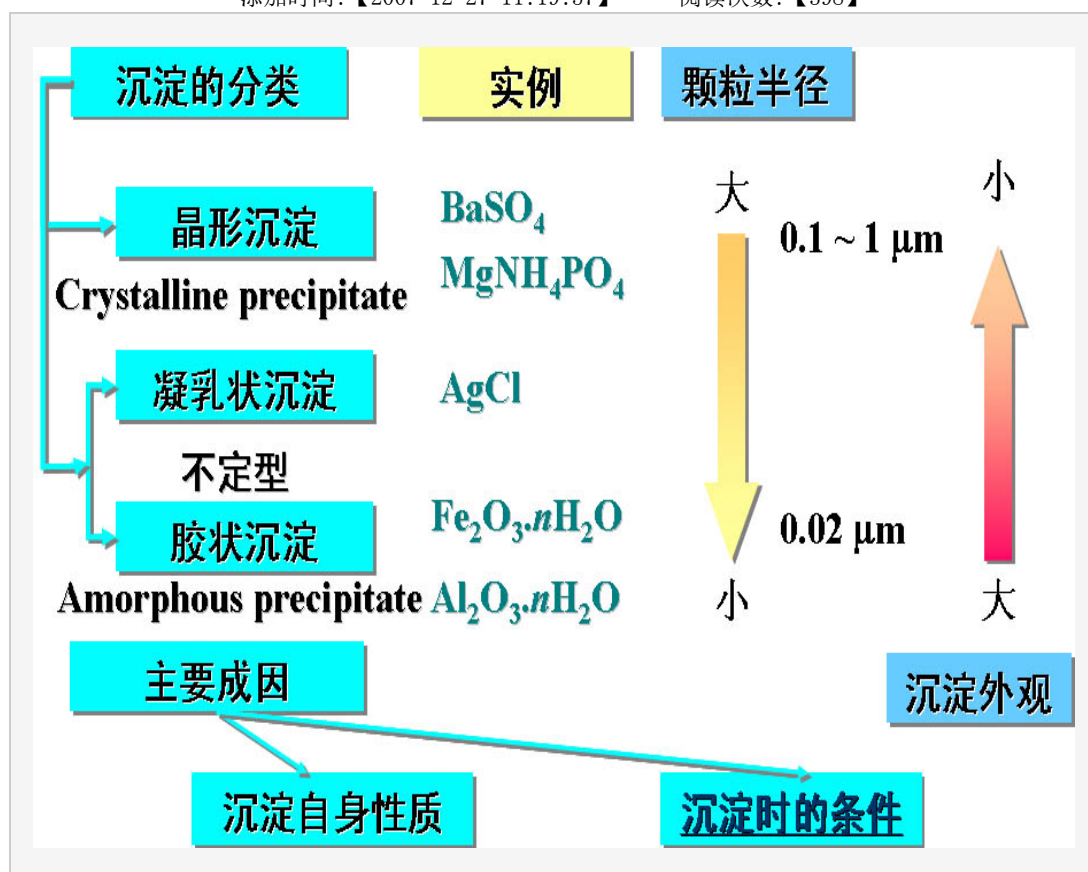
阅读次数:【485】



沉淀的分类

添加时间:【2007-12-27 11:19:57】

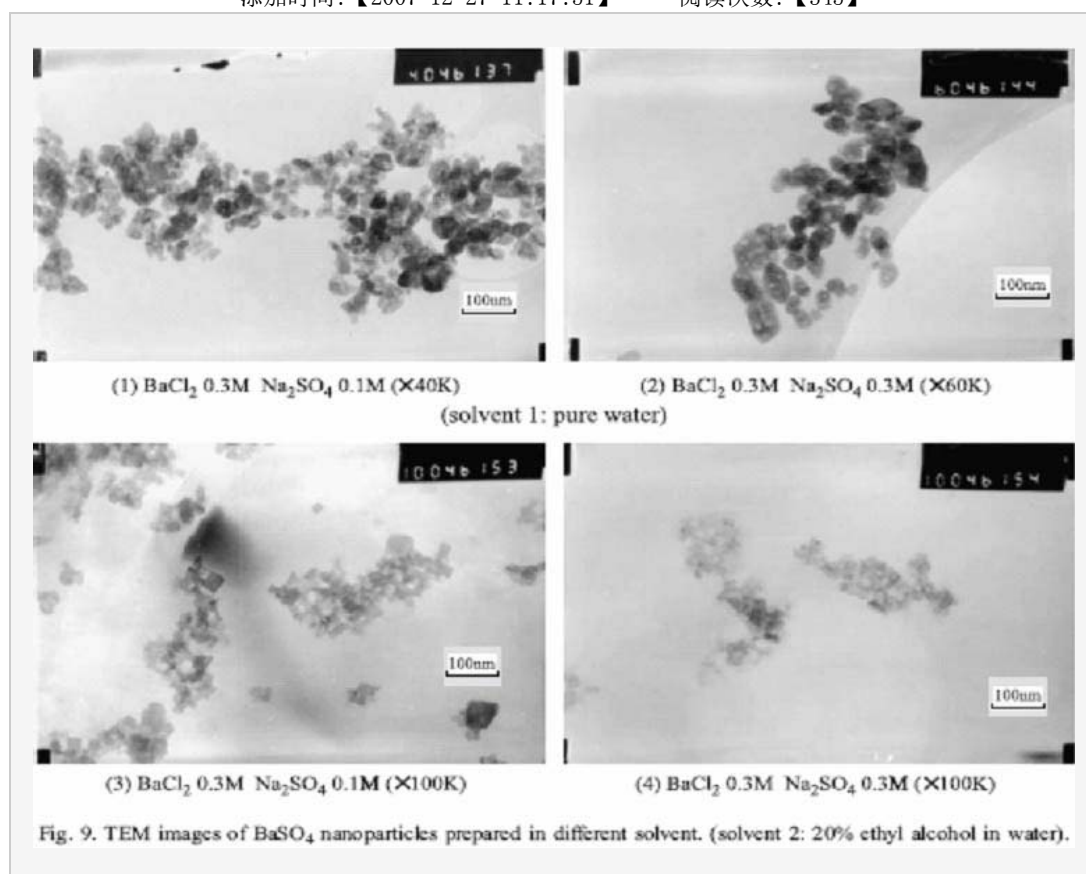
阅读次数:【398】



BaSO<sub>4</sub> 沉淀的 TEM(透射电子显微镜) 成像

添加时间: 【2007-12-27 11:17:51】

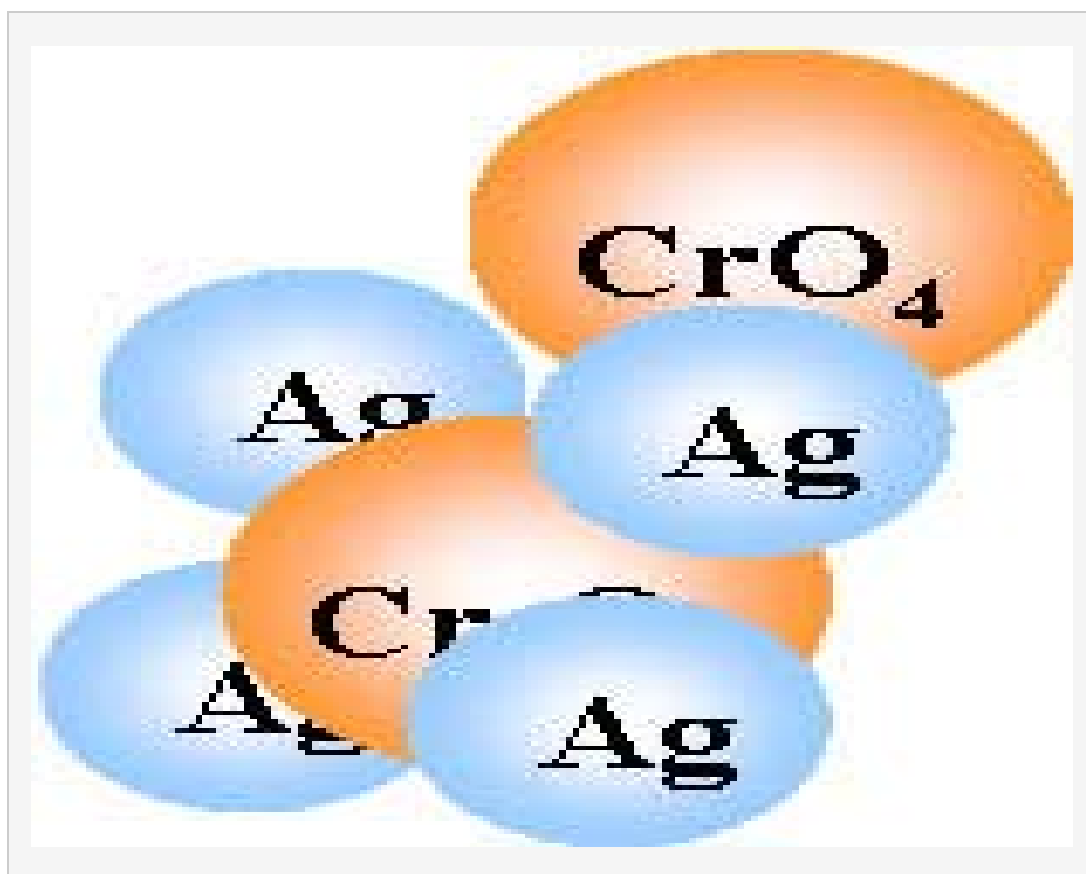
阅读次数: 【345】



## 铬酸银沉淀

添加时间: 【2007-12-27 11:16:37】

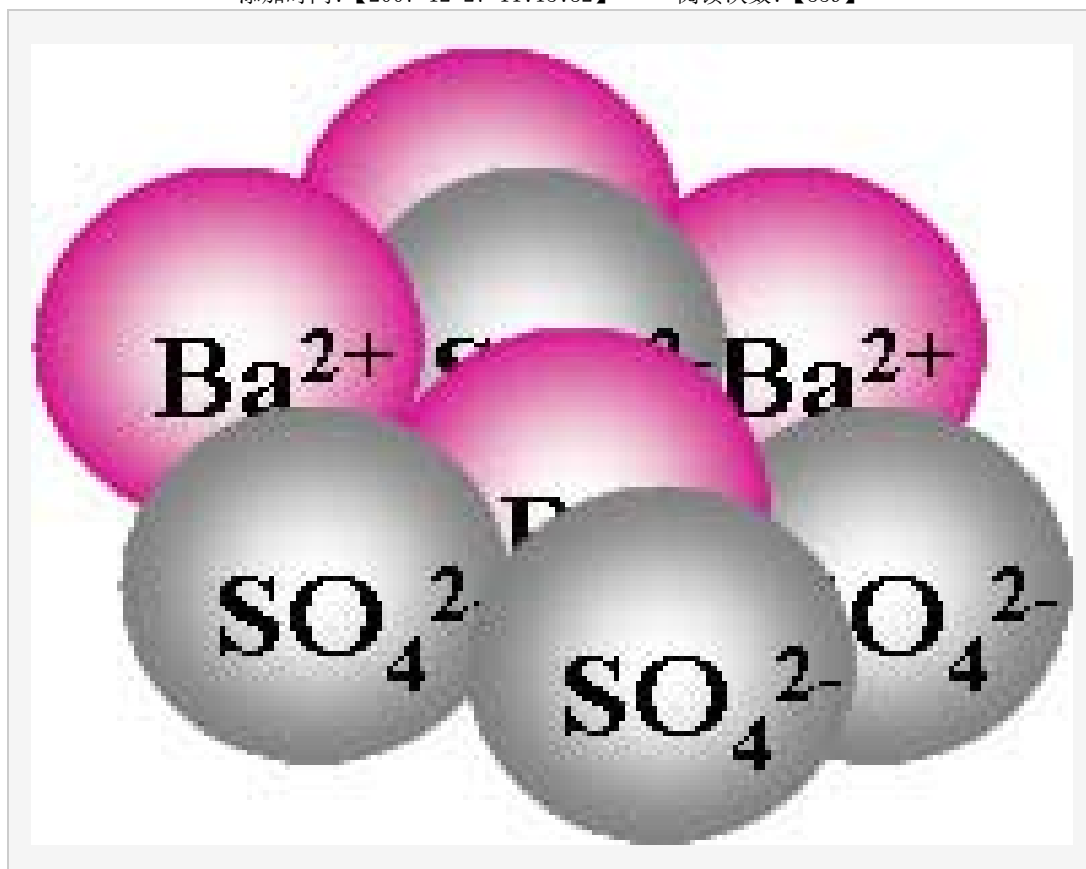
阅读次数: 【388】



硫酸钡沉淀

添加时间:【2007-12-27 11:15:32】

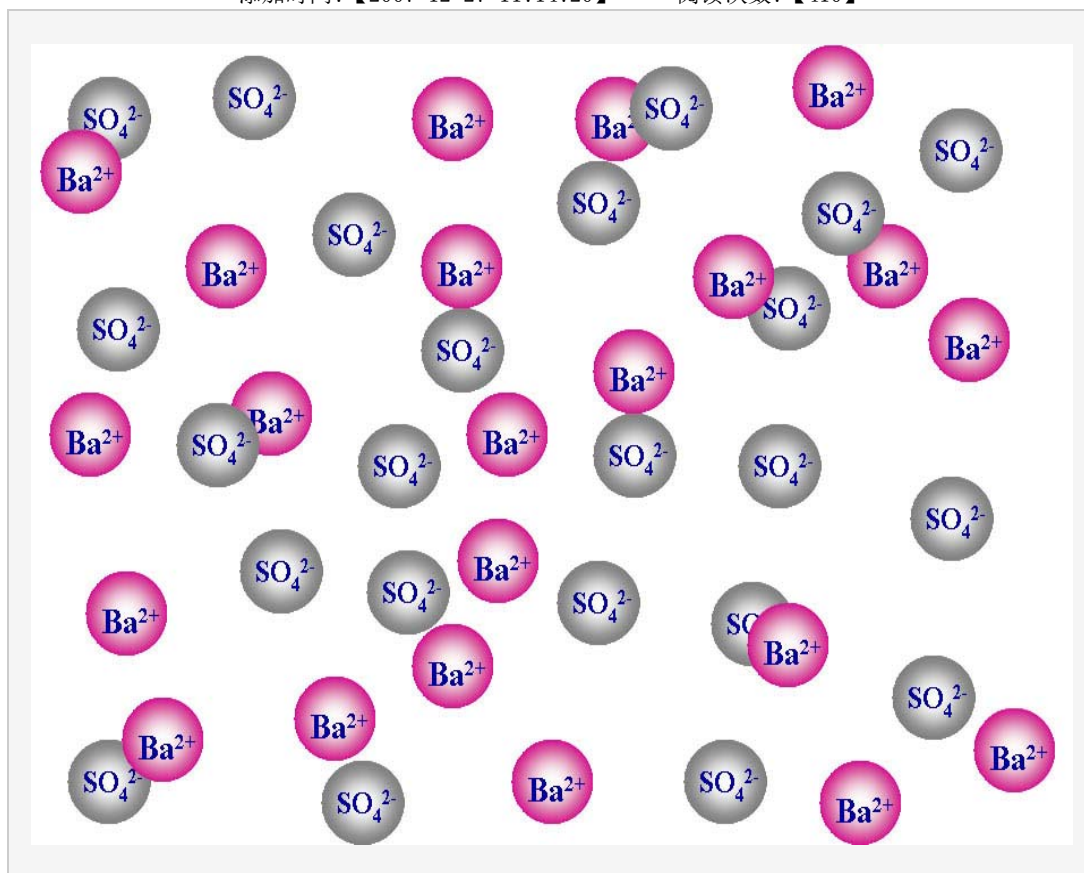
阅读次数:【359】



## 晶形沉淀过程示意-1

添加时间:【2007-12-27 11:14:20】

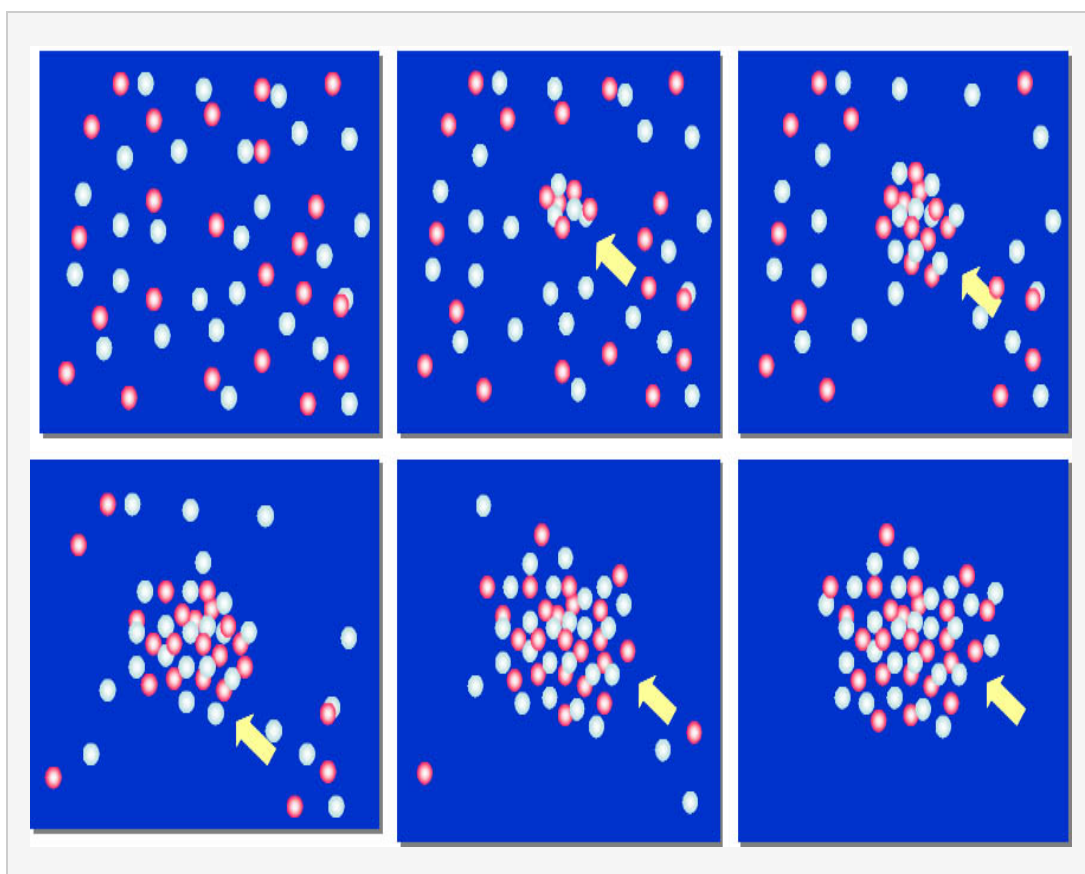
阅读次数:【410】



## 无定形沉淀形成示意

添加时间:【2007-12-27 11:14:47】

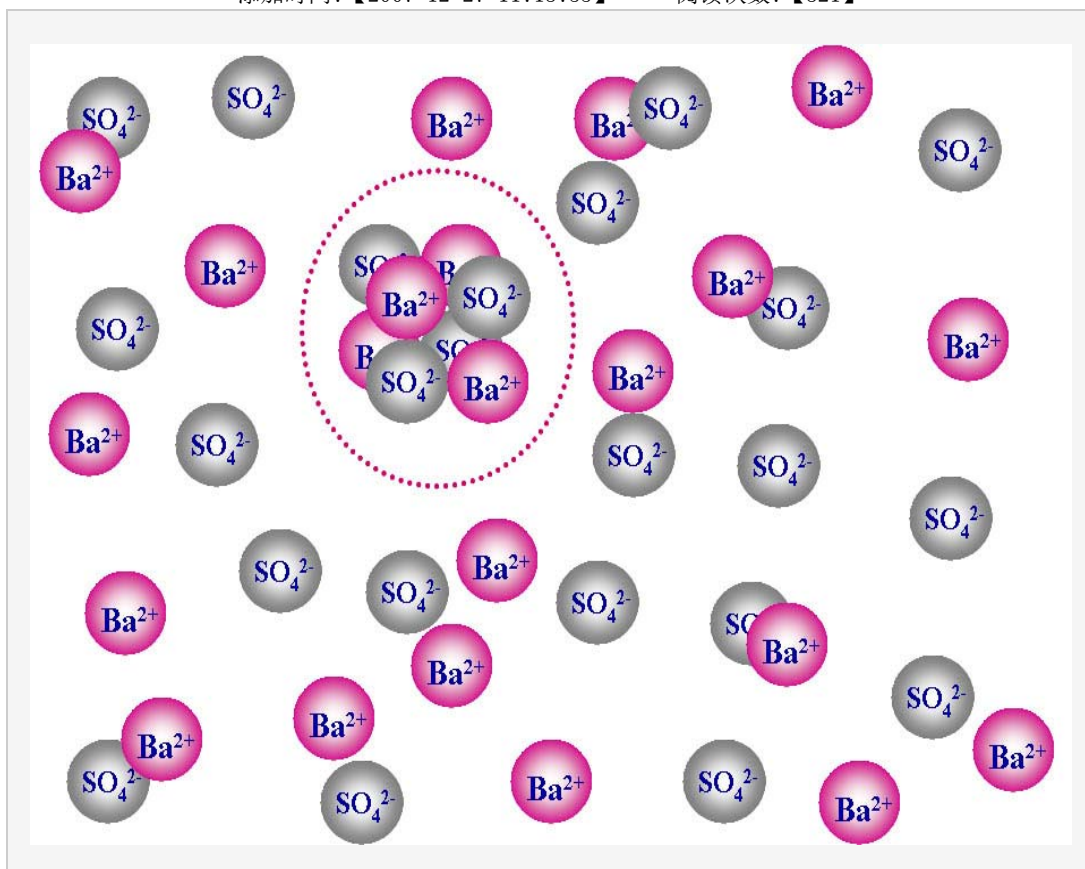
阅读次数:【379】



晶形沉淀过程示意-2

添加时间:【2007-12-27 11:13:55】

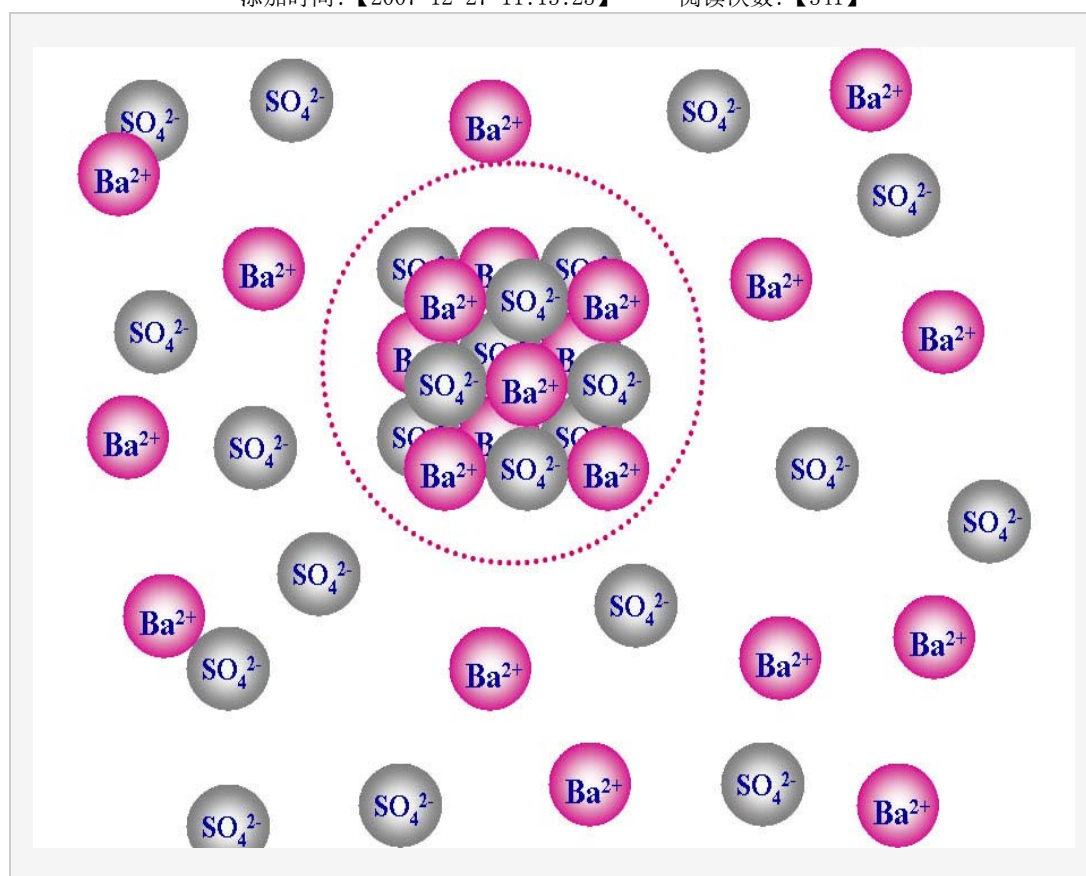
阅读次数:【321】



晶形沉淀过程示意-3

添加时间:【2007-12-27 11:13:25】

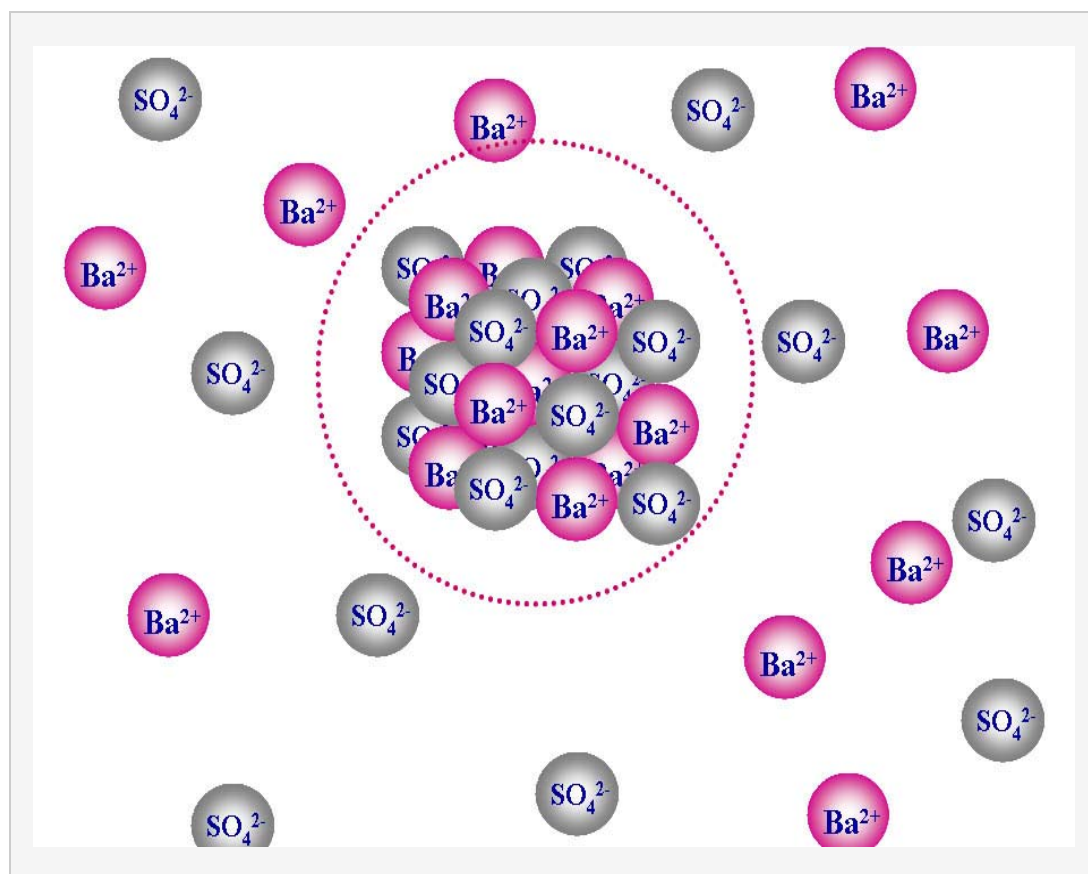
阅读次数:【341】



晶形沉淀过程示意-4

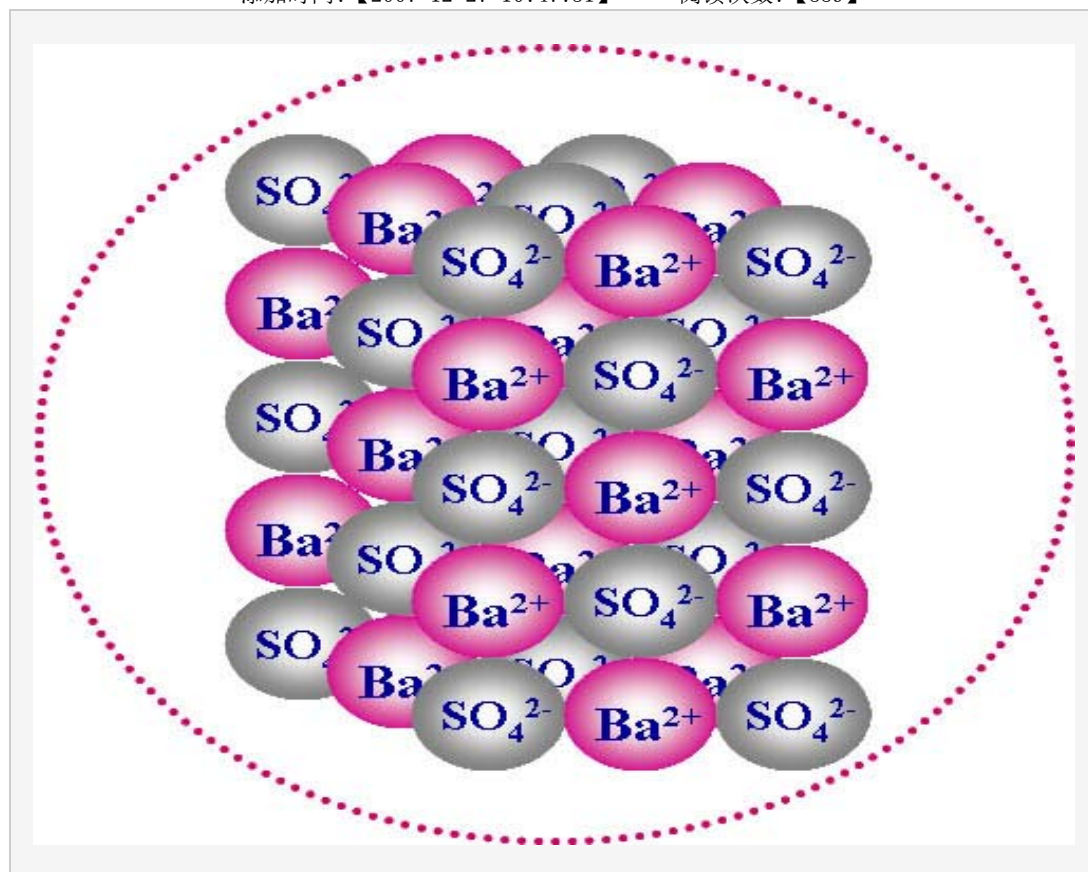
添加时间:【2007-12-27 11:12:56】

阅读次数:【332】



晶形沉淀过程示意-5

添加时间:【2007-12-27 10:47:31】 阅读次数:【339】





## 电位分析法

### 教学目的：

- 1、了解电位分析法的特点，测定 pH 的原理、参比电极和指示电极。
- 2、掌握酸度计的原理和维护。
- 3、了解电位滴定技术。

**教学重点与难点：**酸度计的原理。

### 教学内容：

#### 一、电化学基础知识

1、电极电位： $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$

金属溶解进水中遗留下自由电子，而金属离子受金属表面负电子的吸引聚集在金属表面，达到动态平衡，双电层也就是金属和盐溶液之产生一定电位差，这种电位差叫做电极电位。

2、能斯特方程（电极电位方程）

对于  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\varphi = \varphi^{\circ} \times \frac{0.059}{n} \lg \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (25^{\circ}\text{C})$$

例： $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[M^{n+}]}{[M]} = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg [M^{n+}]$$

3、标准电极电位

当待测电极氧化态的活度和还原态的活度均为 1 时，以标准氢电极作参比，

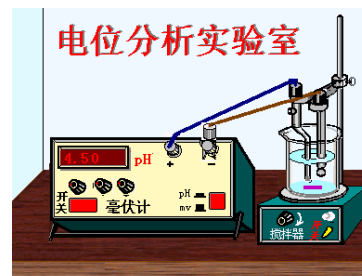
测得的电动势就是这支待测电极的标准电极电位。用符号 $\varphi^\circ$ 表示。

原电池电极间的最大电位差称为原电池的电动势。

## 二、电位法测定 PH 值

测定溶液 pH 值的方法是利用酸度计测定。

由玻璃电极和甘汞电极插在被测溶液中，组成一个电化学原电池。



测定 pH 的工作电池示意图

1、参比电极：常用的参比电极为甘汞电极和银-氯化银电极。

(1) 银—氯化银电极

由银丝镀上一层氯化银，浸于一定浓度的氯化钾溶液中，即构成银-氯化银电极。



$$\varphi_{\text{Ag-AgCl}} = \varphi^\circ - 0.059 \lg \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (25^\circ\text{C})$$

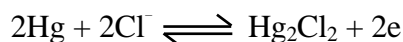
KCl 溶液浓度      0.1mol/L      1mol/L      饱和

$\varphi_{\text{Ag-AgCl}}$  (V)      +0.2880      +0.2223      +0.2000

(2) 甘汞电极：甘汞电极是由金属汞和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  及 KCl 溶液组成的电极。

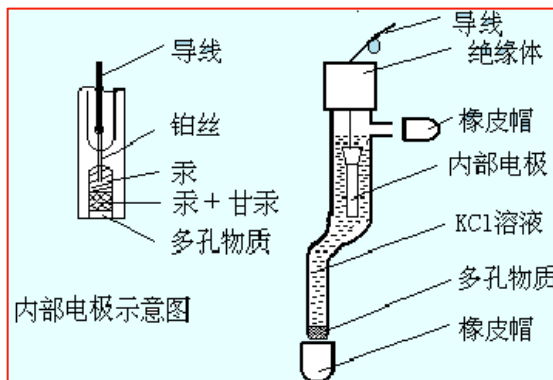
如右图所示：多孔物质是由石棉或玻璃砂芯组成：

电极反应：



$$\varphi_{\text{甘汞}} = \varphi^\circ - 0.059 \lg \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (25^\circ\text{C})$$

$\varphi^\circ$  是定值，当  $\text{Cl}^-$  活度一定时， $\varphi_{\text{甘汞}}$  也就一定，与  $\text{H}^+$  浓度无关。以标准氢电极作参比，则不同浓度 KCl 溶液的甘汞电极电位如下：

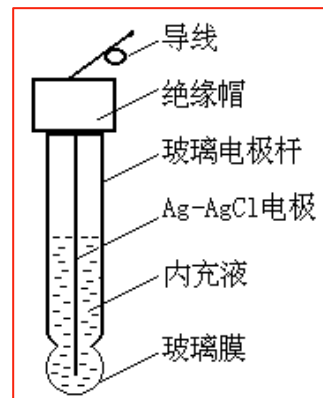


KCl 溶液浓度	0.1mol/L	1mol/L	饱和
$\varphi_{\text{甘汞}} \text{ (V)}$	+0.3338	+0.2800	+0.2415

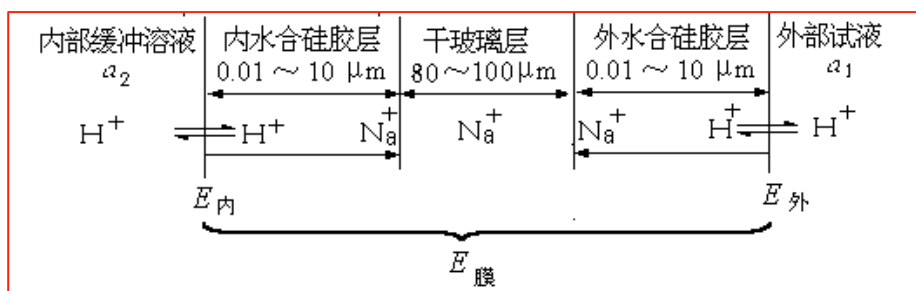
2、指示电极：测定 pH 值的指示电极为玻璃电极。它是最早的一种离子选择电极。

**[说明]**：它的主要成份是由特殊成份的玻璃制成的薄膜，膜厚约 50 $\mu\text{m}$ ，在玻璃泡中装有 pH 值一定缓冲溶液（通常为 0.1mol/L HCl 溶液）其中插入一支银-氯化银电极。

玻璃电极中内参比电极的电位实恒定的，与被测溶液的 PH 值无关。



玻璃电极



膜电位示意图

$$E_{\text{膜}} = E_{\text{外}} - E_{\text{内}} = 0.059 \lg \frac{\alpha_{\text{H}^+ \text{试}}}{\alpha_{\text{H}^+ \text{内}}} \quad (25^\circ\text{C})$$

注：能斯特方程：
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0.059}{n} \lg [\text{H}^+]$$

玻璃电极的膜电位  $E_{\text{膜}}$  与试液 pH 成直线关系。

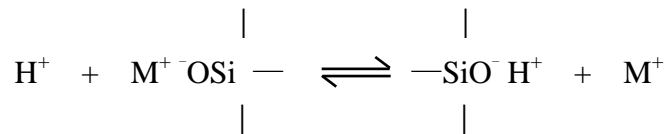
在一定温度下：
$$E_{\text{膜}} = K + 0.059 \lg \alpha_{\text{H}^+ \text{试}}$$

$\because$  内部缓冲溶液的  $\alpha_{\text{H}^+}$  是一定，为常数。K 为常数：它是由玻璃电极本身决定的。

**[上面公式的说明]**：玻璃电极是膜电极的一种。膜电极具有容许某些离子而限制某些离子进出膜的表面的特性。

$\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} \ 22 \\ \text{CaO} \ 6 \\ \text{SiO}_2 \ 72 \end{array} \right\}$  特殊玻璃

这种玻璃的结构是由固定的带负电荷的硅酸晶格组成。在晶格中存在较小的，但活动力较强的正离子，主要是钠离子，溶液中的氢离子能进入硅酸晶格中里代替钠离子的点位，溶液中的负离子，被带负电硅酸晶格排斥，二价或多价离子也无法进入晶格。当玻璃膜泡在水中：



∵硅酸结构与  $\text{H}^+$  结合的键的强度远大于  $\text{Na}^+$  强度，约  $10^{14}$  倍。反应平衡常数很大，有利于正反应，玻璃膜  $\text{Na}^+$  的点位全部被  $\text{H}^+$  所占据。

因此会出现这样的情况：

E 外	E 扩散	E 扩散	E 内
外部溶液	点位		内部溶液
表面点位	$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$	表面点位
被 $\text{H}^+$ 交换	$\text{Na}^+$		被 $\text{H}^+$ 交换

一个浸泡好的玻璃电极示意图

玻璃电极的膜电位包括玻璃膜和溶液之间的相界电位和玻璃膜内部的扩散电位。

在理想条件下，仅仅是相界电位受 pH 值的影响。

相界电位：
  $\left\{ \begin{array}{l} \text{内部溶液的相界电位 E 内。} \\ \text{外部溶液的相界电位 E 外。} \end{array} \right.$

相界电位产生的原因是由于在溶液中和在硅胶层中  $\text{H}^+$  浓度不同引起的，扩散的结果破坏了界面附近  $\text{H}^+$  原来正负电荷分布的均匀性，在两相界面形成双电层，

产生电位差。电位差的存在影响  $H^+$  在两相间相互扩散的速度，最后形成扩散平衡，建立了平衡的相界电位。

因此，可以通过测定膜电位，即可求出膜外溶液氢离子的活度，这就是用玻璃电极测定溶液 PH 值的理论根据。

[Na 玻璃] pH 1 ~ 9 范围内，电极响应正常；

pH < 1 pH 读数偏高，误差在 0.1pH 单位以内，“酸差”；

pH > 10 pH 读数偏低，“碱差”或“钠差”， $H^+$  浓度过低造成的；

[Li 玻璃] 1 ~ 14 pH，钠差大大降低了。

缺点：强度较差，pH 大于 14 也有碱差。

[玻璃电极的优点]：①测定结果准确，在 pH 1 ~ 9 范围内使用最佳。

②不受溶液氧化剂或还原剂存在的影响。

③可用于有色的，浑浊的或胶态溶液 PH 测定。

[玻璃电极的缺点]：①容易破碎。

②须不时用已知 pH 值缓冲溶液核对。

### 三、电位滴定法

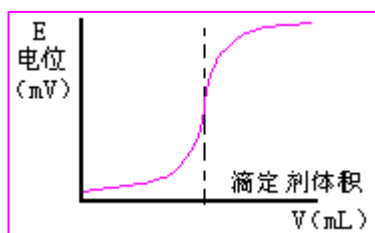
#### 1、电位滴定法基本原理

电位滴定法：用标准溶液滴定待测离子过程中，用指示电极的电位变化代替指示剂的颜色变化指示滴定终点的到达，是把电位测定与滴定分析互相结合起来的一种测试方法。

适用范围：浑浊，有色溶液，及找不到指示剂的滴定分析中。

特点：可以连续滴定和自动滴定。

#### 2、电位滴定终点的确定



①在进行电位滴定时，在被测溶液中插入一个指示电极和一个参比电极，组成一个工作电池，随着滴定剂的加入由于发生化学反应，被测离子浓度不断发生变化，因而指示电极电位相应

地发生变化，在理论终点附近离子浓度发生突跃，引起电极电位发生突跃。因此测量工作电池电动势的变化就可确定滴定终点。

②在电位滴定中，一般只需准确记录等当点前后 1 ~ 2ml 内电极电位的变化，绘制滴定曲线，求等当点。在等当点附近，应该每加 0.1ml 滴定剂就测量一次电位。

③电位滴定也常采用滴定至终点电位的方法来确定终点。自动滴定法就是根据这一原理设计而成。

### 3、电位滴定中指示电极的选择

酸碱滴定：玻璃电极；

氧化还原滴定：铂电极作电极；

沉淀滴定：银电极，离子选择性电极；

络合滴定：Hg/Hg - EDTA 电极；

参比电极：饱和甘汞电极。

## 比色及吸光光度法

### 教学目的：

- 1、掌握比色分析法的特点、方法原理，应用范围和一些专业术语。
- 2、明确溶液颜色与光吸收的关系。
- 3、掌握朗伯-比耳定律的物理意义及其应用。

### 教学重点：朗伯-比耳定律

### 教学内容：

## 第一节 概述

### 一、比色分析法

比色分析法：利用比较溶液颜色深浅的方法来确定溶液中有色物质的含量。

有色物质溶液颜色越深，浓度越大；颜色越浅，浓度越小。

### 二、比色分析法测定步骤

①选择适当显色剂，使被测组分转变成有色物质，称为显色阶段。测定无色溶液时要进行显色阶段。

②选择最佳条件测定溶液的深浅度，称为比色阶段。

### 三、发展过程：

目视比色法 → 光电比色法 → 分光光度计（吸光光度法）

### 四、比色与分光光度法的特点

比色和分光光度法主要用于测定微量组分。

1、灵敏度高：测定试样中微量组分（1~0.001%）常用方法，甚至可测定 $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$ %的痕量组分。

2、准确度高：一般比色法相对误差为5~10%，分光光度法为2~5%，其准确度虽比重量法和滴定法低，但对微量组分的测定已完全满足要求。如采用精密分光光度计，误差将减少至1~2%。

3、应用广泛：几乎所有的无机离子和许多有机化合物都可以直接或间接地用比色法和分光光度法进行测定。

4、操作简便、快速，仪器设备也不复杂。

例如：试样中含 Cu 量为 0.001%，即在 100mg 试样中含 Cu 0.001mg，用比色法可以测出。

如用碘量法进行滴定分析测定：设  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液浓度为 0.05mol/L，消耗体积为 V (mL)，则：

$$0.001/63.55 = 0.05 \cdot V$$

$$V = 0.0003 \text{ (mL)}$$

所需  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液 0.0003mL，无法用化学分析法来测定，但比色和吸光光度法完全可以准确的测定其含量。

## 第二节 光的基本性质：

光具有两象性：波动性和粒子性

1、波动性： $\lambda \nu = c$

$\lambda$ ：波长 (nm)       $\nu$ ：频率 (Hz)       $c$ ：速度 ( $3 \times 10^{10}$  cm/s)

例如：光的反射、折射、衍射、偏振、干涉等现象。

2、粒子性： $E = h \nu$

$E$ ：光量子能量       $h$ ：常数 (普朗克常数= $6.6256 \times 10^{-34}$  J·s)       $\nu$ ：频率

不同波长 (或频率) 的光，其能量不同。

$\lambda_{\text{大}} \text{ — } E_{\text{小}}; E_{\text{大}} \text{ — } \lambda_{\text{小}}$ 。

## 第三节 溶液颜色与光吸收的关系

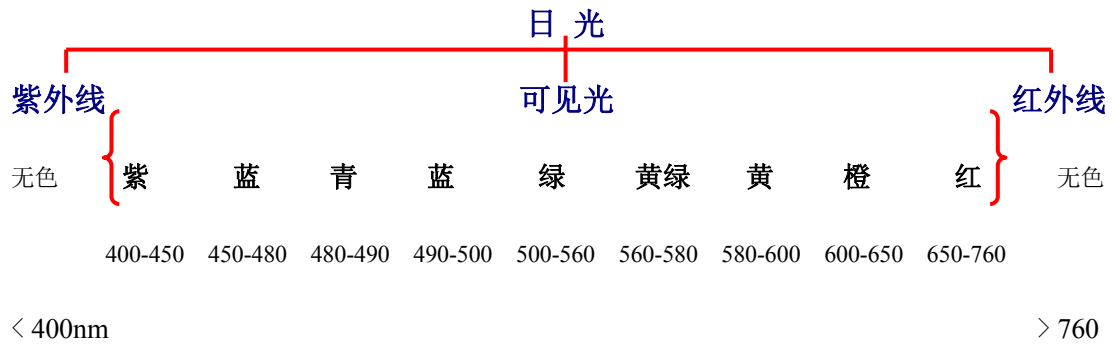
一、光谱的分类

可见光：混和光，由波长 400~760nm 的电磁波按适当强度比例混合而成，因人们视觉可觉查到，故称为可见光。

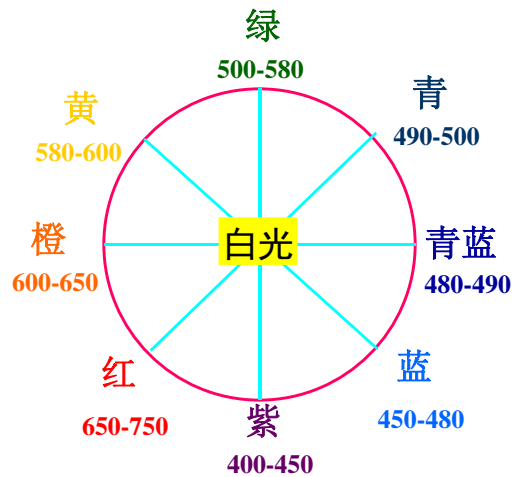
紫外光：电磁波的波长小于 400nm。

红外光：电磁波的波长大于 760nm。

各种单色光的波长

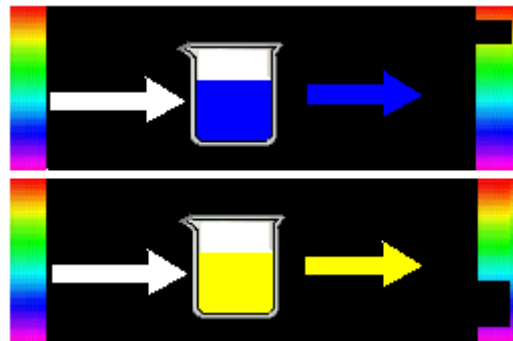


1、互补色：当将某两种颜色的光按适当强度比例混合时，可以形成白光，这两种色光就称为互补色光。



光色互补示意图

溶液所以呈现不同的颜色是由于该溶液对光具有选择性吸收。例如：

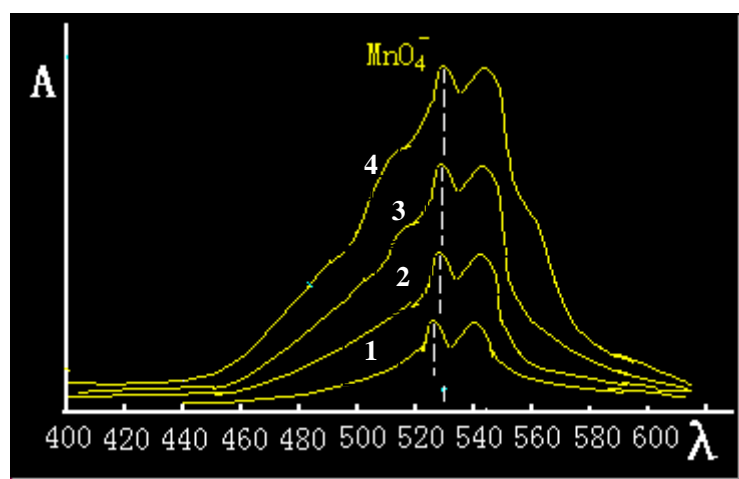
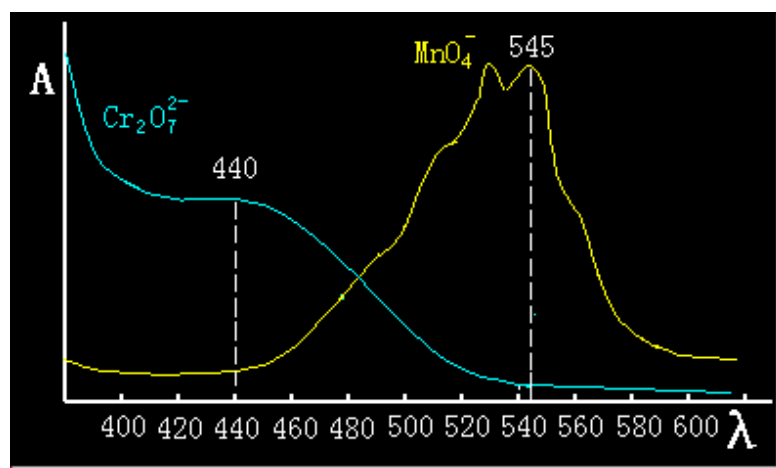


- ① 当入射光（白光）全部透过溶液时——溶液无色透明。
- ② 当入射光（白光）全部被溶液吸收时——溶液黑色。

③ 当入射光（白光）通过  $\text{KMnO}_4$  溶液时，该溶液选择性吸收绿色波长的光，而将其它的色光两两互补成白光而通过去，只剩下紫红色，未被互补，所以  $\text{KMnO}_4$  呈现紫色。

例如： $\text{K}_2\text{CrO}_4$  吸收蓝色光  $\longrightarrow$  溶液呈黄色

2、吸收曲线：将不同波长的光依次通过一定浓度的有色溶液，分别测出它们对各种波长光的吸收程度，用吸光度  $A$ ，或光密度  $D$  和消光度  $E$  表示。然后以波长为横坐标，吸光度为纵坐标，画出曲线，所得曲线称为光的吸收曲线（吸收光谱），如下图所示。



$\text{KMnO}_4$  溶液吸收曲线

1-- $c(\text{KMnO}_4)=2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ; 2-- $c(\text{KMnO}_4)=4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;

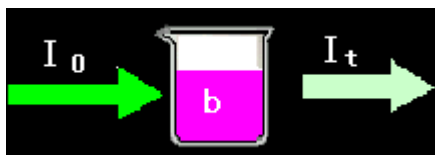
3-- $c(\text{KMnO}_4)=6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ; 4-- $c(\text{KMnO}_4)=8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

由图可见：在可见光区内， $\text{KMnO}_4$  溶液对波长为 525nm 左右的绿色光的吸收程度最大，而对紫色和红色光很少吸收。

$\text{KMnO}_4$  溶液  $\lambda_{\text{最大}} = 525\text{nm}$ , 浓度不同时, 其最大吸收波长不变, 但浓度越大, 吸收程度 (光的吸光度) 越大, 吸收峰会越高。

#### 第四节 光的吸收定律 (朗伯—比尔定律)

当一束平行的波长为  $\lambda$  的单色光通过一均匀的有色溶液时, 光的一部分被比色皿的表面反射回来, 一部分被溶液吸收, 一部分则透过溶液。如图所示:



$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

$I_0$ ——入射光的强度;

$I_a$ ——被吸收光的强度;

$I_r$ ——反射光的强度;

$I_t$ ——透过光的强度。

在光度分析中, 反射光强度  $I_r$  因使用同种质料的比色皿, 反射光强度不变, 因此反射所引起的误差互相抵消。

$$\text{则: } I_0 = I_a + I_t$$

讨论:  $I_a$  大  $I_t$  小; 则光减弱越多。

比色分析法的实质: 透过光强度的变化。

如果: 浓度  $c$  大— $I_a$  大; 液层厚度  $L$  大— $I_a$  大。

※ 当入射光波长不变时, 光吸收程度与溶液的浓度和液层厚度有关。

$$\text{透光度或透光率: } T = \frac{I_t}{I_0}$$

$T$  大, 光的吸收小;  $T$  小, 光的吸收大。

吸光度:  $A = \log(I_0/I_t) = \log(1/T)$

吸光度也叫光密度  $D$  或消光度  $E$ 。

光的吸收定律 (又称为朗伯—比尔定律):

$$A = \log(I_0/I_t) = kcb$$

k 为比例常数，它与入射光的波长和物质性质有关，而与光的强度、溶液浓度及液层厚度无关。

### 第五节 吸光系数、摩尔吸光系数

$$A = \log(I_0/I_t) = kcb$$

k: 是比例常数

①当浓度 c 单位为 g/L，液层厚度 L 单位为 cm，比例常数 k 称为吸光系数，单位为 L/g · cm。

②当浓度 c 单位为 mol/L，液层厚度 L 单位为 cm，比例常数 k 称为摩尔吸光系数，用  $\epsilon$  表示，单位为 L/mol · cm。

则：  $A = \epsilon cb$

#### 摩尔吸光系数是如何求得的呢？

例如：已知含  $Fe^{3+}$  浓度为 500  $\mu$ g/L 的溶液，用 KCNS 显色，在波长 480nm 处用 2cm 比色皿测得吸光度  $A=0.19$ ，计算摩尔吸光系数。

解：

$$[Fe^{3+}] = \frac{500 \times 10^{-6}}{55.85} = 8.9 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

$$A = \epsilon cb$$

$$\epsilon = \frac{A}{cb} = \frac{0.19}{8.9 \times 10^{-6} \times 2} = 1.1 \times 10^4 \text{ (L/mol} \cdot \text{cm)}$$

$\epsilon$  表示物质对某一特定波长光的吸收能力， $\epsilon$  大，则吸收能力强，比色测定灵敏度高。

在进行比色测定时，为提高分析的灵敏度，必需选择  $\epsilon$  大的有色化合物进行测定，选择具有最大  $\epsilon$  值的波长作入射光。

例如：某样品中镍含量约 0.12%，用吸光光度法测定，若样品溶解后转入 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，在波长 470nm 处用 1cm 比色皿测量，希望此时误差最小，应称试样多少克？（Ni 原子量为 58.69）

已知:  $b=1\text{cm}$      $\varepsilon = 1.3 \times 10^4$

测量误差最小时的  $A$  值为 0.43。

解:  $A = \varepsilon bc$

$$c = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{0.43}{1.3 \times 10^4} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

100mL 溶液中镍的质量 =  $c \times 100 \times 58.69/1000 = 1.94 \times 10^{-4} \text{ g}$

设: 需要称取试样的质量为  $x$ , 则

$$\frac{1.94 \times 10^{-4}}{x} \times 100 = 0.12$$

$$x = 0.16 \text{ g}$$

## 第六节 光吸收定律的适用范围

朗伯:  $A \propto L$

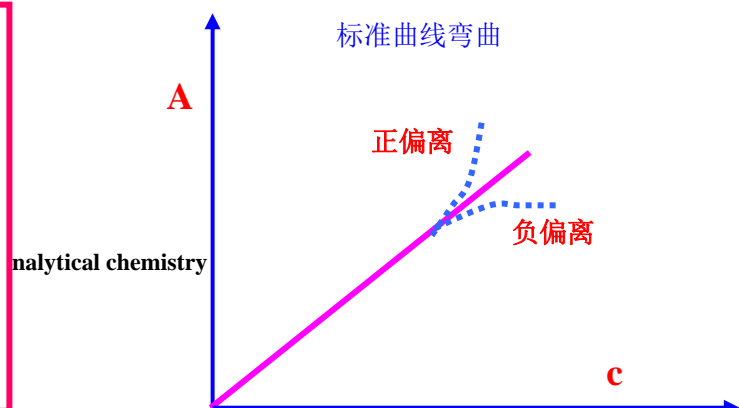
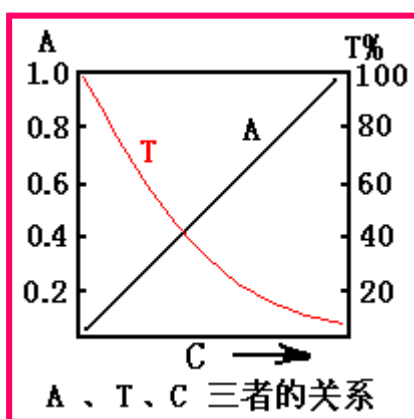
比尔:  $A \propto C$

在比色分析中:  $A = kcb$                       朗伯—比尔定律

当  $b$ 、 $k$  一定时,  $A = kcb$

$A \sim c$  函数在坐标图上应为直线。

例如: 配制一系列不同浓度的标准溶液, 在一定条件下显色, 使用同样厚度的比色皿, 测定吸光度, 然后以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标作图得一条直线, 称为工作曲线或标准曲线。



在同样条件下测出试样溶液的吸光度，就可从工作曲线上查出试样溶液的浓度  $c$ 。

在实际工作中，当吸光物质浓度高时，会出现偏离朗伯—比尔定律的现象，如图所示。

引起偏离朗伯—比尔定律的原因有以下两点：

1、入射光非单色光。

2、溶液中的化学反应，溶液中的吸光物质常因离解、缔合、形成新的化合物或互变异构体等的化学变化而改变了浓度。

### **教学总结：**

1、概述：比色分析法

2、基本原理：朗伯——比尔定律

**作业：**P140-4、6、8。