

揭阳职业技术学院

Jieyang Polytechnic



教 案

课程所属系（部）：化学工程系

讲授课程：分析化学（含实验）

教材名称：分析化学

任课教师：林壮森

专业班级：化妆品技术 252，化妆品技术 251（3+）

授课学期：2025-2026 学年第二学期

2026 年 3 月

“分析化学（含实验）”理论部分课程简介

一、本课程的主要内容

分析化学是关于研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学，是化学的一个重要分支。分析化学的主要任务是鉴定物质的化学组成（元素、离子、官能团、或化合物）、测定物质的有关组分的含量、确定物质的结构（化学结构、晶体结构、空间分布）和存在形态（价态、配位态、结晶态）及其与物质性质之间的关系。本课程共八章，其主要内容为绪论；定量分析中的误差与分析数据处理；滴定分析法概述；滴定分析中常用仪器及操作；酸碱滴定法；配位滴定法；氧化还原滴定法；沉淀滴定法等。

二、本课程与其他课程的关系

分析化学课不仅有着学科自身的丰富内容，还要为其后续课程打基础。

三、本课程的现状

分析化学这门课具有很强的实用性，同时又有严密、系统的理论，是理论与实际密切结合的课程。学习分析化学有利于培养学生严谨的科学态度和实事求是的作风，使学生初步掌握科学研究的技能并初步具备科学研究的综合素质。我们在讲授基本理论的同时，尽量穿插一些运用基础理论解决实际问题的例子，包括药物、环境、生物等各个领域分析化学的新进展、新成果。在教学方式与方法上，尽量注意采用启发式、研究式教学，特别是重视实验教学，培养学生的动手动脑能力。

四、本课程的发展

分析化学课程的发展变革主要集中在教学内容的发展变革。目前，分析化学的教学内容主要集中在定量化学分析方法的介绍，同时强调自学与实验。仪器分析随着分析化学的发展，也将作为一门学科单独开设。

五、课程思政

1. 分析化学是一门以数据和实验为基础的科学，强调严谨的逻辑推理和辩证思维。在理论教学中，通过讲解分析化学的基本原理，引导学生树立实事求是的科学态度，培养辩证唯物主义世界观。
2. 分析化学的发展历程中蕴含着丰富的科学史和文化元素。通过介绍分析化学的发展历程，特别是中国古代化学成就，激发学生的民族自豪感和文化自信。
3. 分析化学在环境保护、食品安全、公共卫生等领域有着广泛的应用。通过实际案例，引导学生树立社会责任感，增强学生对科学知识服务于社会的意识。

教案编号	01	
授课题目	第一章 绪论	
授课学时	4 课时	
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 (<input type="checkbox"/>) ; 见习 (<input type="checkbox"/>) ; 实训 (<input type="checkbox"/>) ; 其它 (<input type="checkbox"/>)	
教学目标	一、了解分析化学在国民经济中的任务、作用和分类。 二、掌握分析化学分类的方法。 三、熟悉定量分析的一般程序。	
教学重点	一、分析化学的分类方法。 二、定量分析的一般程序。	
教学难点	一、分析化学的分类方法。 二、定量分析的一般程序。	
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 示教 (<input type="checkbox"/>) ; 其它 (<input type="checkbox"/>)	
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>) ; Author ware (<input type="checkbox"/>) ; 其它 (<input type="checkbox"/>)
	无 (<input type="checkbox"/>)	
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 模型 (<input type="checkbox"/>) ; 标本 (<input type="checkbox"/>) ; 实物 (<input type="checkbox"/>) ; 音像 (<input type="checkbox"/>) ; 其它 (<input type="checkbox"/>)	
教学过程 时间安排	第一节 2 课时, 第二节 2 课时	
思考题	第一章思考与练习	
作 业	无	
思政元素	1. 科学精神与科研素养: 引入科学家的故事和化学发展历程, 帮助学生树立科学精神和科研素养。 2. 社会主义核心价值观: 通过分析化学在环境保护、食品安全等领域的应用, 引导学生树立正确的价值观和社会责任感。 3. 职业素养与职业道德: 强调化学在工业生产、医药研发等领域的应用, 引导学生树立职业素养和职业道德意识。	
教学后记	第一周上课, 教学秩序很好, 教学进度安排合适。	

第一章 绪论

第一节 分析化学概述

一、分析化学定义

1、经典分析化学定义：

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科，是化学学科的一个重要分支。

2、现代分析化学含义：

现代分析化学是化学物质的表征与测量，是化学信息学科，是分析科学。

3、分析化学定义：

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。

分析化学是获取物质化学组成和结构信息的科学，分析化学包括成分分析和结构分析，成分分析是分析化学的基本内容。分析化学不仅对化学本身的发展起着重大的作用，而且在医药卫生、工业、农业、国防、资源开发等许多领域中都有广泛的应用（都需要分析化学的理论、知识和技术）。因此，人们常将分析化学称为生产、科研的“眼睛”，是认知“未知”的强有力手段，是让人们“放心”的科学，是打击“伪科学”和防伪科学、打击犯罪科学的有力工具。它在实现我国工业、农业、国防和科学技术现代化宏伟目标中具有举足轻重的作用。

二、分析化学的任务与作用

1、任务：

分析化学是获取物质化学组成、含量、结构及相关信息的科学。分析化学是化学的一个重要分支。它的任务主要有三个方面：确定物质的化学组分（由那些元素、离子、官能团或化合物组成）、测定有关成分的含量、确定物质中原子间的结合方式（化学结构、晶体结构、空间分布等），它们分别属于分析化学的定性分析、定量分析及结构分析的内容。

┌ 鉴定组分-----定性分析

研究物质组成—

└ 测定含量-----定量分析

研究物质结构 ----- 结构分析

例：一份出口日本的矿石商检报告：

定性：	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Si(IV)	K ⁺	Na ⁺	烧失量
定量：	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
(%)	0.75	26.52	2.41		51.63	9.63	4.25	4.77

2、作用：

国民经济：

工业：资源勘探和开发、工业产品开发生产

农业：土壤普查；化肥、农药、农副产品质检、作物营养评价

商贸：商检

环保：环境检测、环境评价

国防建设：

国防：核武器研制

公安：辑毒、侦破

科研：

化学学科：无机、有机、物理化学

其他学科：生物学、医学、药学

新兴学科：生命科学、材料科学、能源科学、环境科学

3、特点：

应用性：分析化学是一门实践性很强的学科，庞大的分析检验队伍涉及各个领域。

渗透性：新兴学科、交叉学科的发展，是分析化学具有强大生命力的力量所在。考研是最好的例子。

反作用性：考古分析（无损分析）、免疫分析（微区分析）。

三、分析化学的分类

按照不同的分类方法，可将分析化学方法归属于不同的类别。现将根据分析化学任务、分析对象、分析原理、操作方法等分类方法简要说明如下：

1、定性、定量、结构分析

根据分析化学任务不同可分为定性、定量、结构分析。定性分析是根据反应现象、特征鉴定物质的化学组成，鉴定试样有哪些元素、原子、原子团、官能团或化合物；定量分析是根据反应中反应物与生成物之间的计量关系测定各组分的相对含量；结构分析是研究物质的分子结构或晶体结构。

2、无机分析与有机分析

根据分析对象不同可分为无机分析与有机分析。无机分析的对象是无机物，由于组成无机物的元素多种多样，因此在无机分析中要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成，以及各组分的相对含量。这些内容分属于无机定性分析和无机定量分析。

有机分析的对象是有机物，虽然组成有机物的元素并不多（主要为碳、氢、氧、氮、硫等），但化学结构却很复杂，不仅需要鉴定组成元素，更重要的是进行官能团、空间结构等的分析。

3、化学分析与仪器分析

根据分析原理不同可分为化学分析与仪器分析。

以物质的化学反应为基础的分析方法，它历史悠久，是分析化学的基础，故又称经典分析方法。化学分析法使用的仪器、设备简单，常量组分分析结果准确度高，但对于微量和痕量（<0.01%）组分分析，灵敏度低、准确度不高。化学分析法主要有重量分析法（gravimetric analysis）和滴定分析法（titration analysis）。

除化学分析法外的一些分析方法，以物质的物理和物理化学性质为基础，测定时往往需要借助于一些比较特殊的仪器设备，习惯上把这类分析方法称为仪器分析法。仪器分析法主要的特点是灵敏度高，适用于微量、痕量组分的定性、定量分析和结构分析。分析操作简便、快速，易于实行自动化、高速化分析，是现代分析化学的发展方向，但对常量组分准确度低。主要的仪器分析方法有：光学分析法（spectrometric analysis），电化学分析法，色谱分析法和质谱分析法等。

4、常量、半微量、微量分析、超微量分析

根据操作方法及用量的不同可分为常量、半微量、微量分析、超微量分析。各种分析方法的试样用量见表 1-1。

表 1-1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样质量 (mg)	试样体积 (ml)
常 量 分 析	>100	>10
半微量分析	10-100	1-10
微 量 分 析	10~0.1-	0.01-
超微量分析	<0.1	<0.01

*常量组分分析、微量组分分析、痕量组分分析：根据待测组分在试样中的相对含量不同分析方法分类，各种分析方法试样相对含量见表 1-2。

表 1-2 各种分析方法试样相对含量

分类名称	常量组分	微量组分	痕量组分
相对含量	>1%	0.01%-1%	<0.01%

以上两种概念不能混淆，如痕量组分分析不一定是微量分析：自来水中痕量污染物分析是常量分析。

5、常规分析和仲裁分析：

根据分析目的不同可分为常规分析和仲裁分析。常规分析是指一般化验室在日常生产或工作中

的分析，又称例行分析。仲裁分析是指不同的单位对同一试样的分析结果有争议时，要求某一单位用法定方法，进行准确分析，以仲裁原分析的结果是否正确，又称裁判分析。

四、分析化学的作用和发展趋势

1、分析化学的作用：

“分析化学”是化学学科的一个重要分支，它不仅对化学各学科的发展起着重要作用，而且分析化学几乎与国民经济的所有部门都有重要的关系，在生产和科研工作中有着十分重要的意义。

(1) 化学学科

只要涉及到物质及其变化的研究都需要使用分析化学的方法，如：质量不灭定律的证实（18世纪中叶）、原子量的测定（19世纪前半期）、门捷列夫周期律的创建（19世纪后半期）有机合成、催化机理、溶液理论等的确证。

(2) 医、药、卫生

临床医学中用于诊断和治疗的临床检验；预防医学中环境检测、职业中毒检验、营养成分分析等；法医学的法医检验、药学领域的药物成分含量的测定、药物代谢动力学研究及新药的药物分析等。

水中三氮（ NH_3 、 HNO_2 、 HNO_3 ）的测定；水中有毒物质的测定（ Pb 、 Hg 、 HCN 等）；食品、蔬菜等中Vc的测定，农药残留量的检测；血液中有毒物质的测定；血液中药物浓度的分析；血液、头发中微量元素的分析等等。

(3) 生命科学

确定糖类、蛋白质、DNA、酶以及各种抗原抗体、激素及激素受体的组成、结构、生物活性及细胞工程、基因工程、发酵工程等。

(4) 工业

资源勘探、生产原料、中间体、产品的检验分析，工艺流程的控制，产品质量的检验，三废的处理等。

(5) 农业

农业中的土壤、肥料成分的分析，农产品质量检验等。

(6) 国防

核武器的燃料、武器结构材料、航天材料及环境气氛的研究等。

2、分析化学的发展和趋势：

分析化学是一门古老的科学，它的起源可以追溯到古老的炼金术。当时依靠人们的感觉与双手进行分析与判断，至16世纪出现了第一个使用天平的实验室，才使分析化学赋有科学的内涵。至

19 世纪末，虽然分析化学由鉴定物质组成的化学定性手段与定量技术所组成，但还只能算是一门技术。

20 世纪以来，由于现代科学技术的发展，相邻学科间的相互渗透，使分析化学的发展经历了三次变革。

第一次变革：第一次变革在 20 世纪初，由于物理化学溶液理论的发展，为分析化学提供了理论基础，建立了溶液四大平衡理论，才使分析化学由一门技术发展为一门科学。

第二次变革：第二次变革在第二次世界大战后至 20 世纪 60 年代，物理学与电子学的发展，促进了分析化学中的物理方法的发展。一些简便、快速的仪器分析方法，取代了繁琐费事的经典分析方法。分析化学从以化学分析法为主的经典分析化学，发展到仪器分析法为主的现代分析化学。

第三次变革：第三次变革是由 70 年代末至今。以计算机应用的信息时代的来临为主要标志。由于生产和现代科学技术的发展，对分析化学的要求不再限于一般的“有什么”（定性分析）和“有多少”（定量分析）的范围，而是要求能提供物质更多、更全面的信息：从常量到微量及微粒分析；从组成到形态分析；从总体到微区分析；从宏观组分到微观结构分析；从整体到表面及逐层分析；从静态到快速反映追踪分析；从破坏试样到无损分析；从离线到在线分析等等。

分析化学是近年来发展最为迅速的学科之一，这是同现代科学技术总的发展密切相关的。现代科学技术的飞速发展就给分析化学提出了越来越高的要求，同时由于各门学科向分析化学渗透，也向分析化学提供了新的理论、方法和手段，使分析化学不断丰富和发展。现代分析化学已突破了纯化学领域，它将化学与数学、物理学、计算机学及生物学紧密地结合起来，发展成为一门多学科性的综合科学。著名分析化学家 Kowalski 认为：“分析化学已由单纯提供数据，上升到从分析数据获取有用的信息和知识，成为生产和科研中实际问题的解决者”。总之，分析化学吸收了当代科学技术的最新成就，利用物质一切可利用的性质，建立分析化学的新方法与新技术。

第二节 分析化学课程的任务和学习方法

一、对分析化学的要求

快速、准确、非破坏性、高灵敏度、高选择性、遥测、自动化、智能化等。

二、与我们联系密切的是

分析化学与生物学的结合和交叉方面工作；生命科学及医学中的分析化学，即从分子水平上研究生命的过程；环境科学、食品科学、医药科学中的痕量分析、表面分析、形态分析和结构分析等分析水平的提高。

三、分析化学课程的特点

基本理论与实践紧密结合，必须通过严格的实验训练，培养认真的科学态度及独立进行精密科学实验的技巧，树立准确的“量”的概念，提高分析问题和处理问题的能力，提高综合素质，为后继课程的学习以及从事科学研究和生产工作打下良好的基础。

四、分析化学课程的学习方法

1、分析化学是化学系各专业大学生必修的一门专业主干基础课。

通过对本课程的学习，要牢固掌握其基本的原理和测定方法，建立起严格的“量”的概念。

2、分析化学前后内容关联紧密，各章节的理解具有可借鉴性，在学习过程中会有先难后易的规律。

内容的连贯性使问题积累成为学习分析化学最致命的障碍之一，如果前面章节的问题得不到相当程度的解决，后面章节的内容学习必定会受到影响。

3、做好预习、听讲、复习、做作业等环节。

分析化学课程内容多，体系庞大，授课工作量大，授课时教师只能持续以很快的节奏进行讲授，学生在课堂上一旦注意力转移，就很难再跟上老师的思路，造成理解上困难，因此要确保在课堂上有充足的精力和积极灵活的思维。要多做题目。尽量多做习题是学好分析化学的前提，做习题重在理解掌握解题思路。

4、要抓住重点。

学习分析化学，特别是滴定分析，最重要的就是一条线：滴定条件-化学计量比-指示剂-指示剂的变色范围-滴定终点的显示(指示剂变色或者电位突跃)-滴定计算，只要掌握好这一过程，一般而言你分析化学就差不多了。另外，要掌握最常规的红外、紫外、核磁、质谱、气液色谱等。

5、重视实验。

最实用有效的学习方法就是实际操作一下，终生难忘。实验的时候一定要注意观察，多总结。

6、多想、多问、多看、多记。

最好的读书方法是对书中的每一句话都问一个为什么?最精明的学生是能充分利用老师的学生。分析化学概念和零碎知识多，注意多背多记，这方面没有捷径。

教案编号	02	
授课题目	第二章 定量分析的误差和数据处理	
授课学时	6 课时	
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()	
教学目标	一、掌握定量分析中准确度与误差、精密度与偏差的误差的关系。 二、掌握各种误差与偏差的计算方法。 三、理解系统误差、偶然误差的概念、特点、分类及来源。 四、掌握有效数字的概念和计算规则。 五、掌握分析结果可疑值取舍的方法和计算规则。	
教学重点	一、定量分析中准确度与误差、精密度与偏差的误差的关系。 二、各种误差与偏差的计算方法。 三、系统误差、偶然误差的概念、特点、分类及来源。 四、有效数字的概念和计算规则。	
教学难点	一、各种误差与偏差的计算方法。 二、系统误差、偶然误差的分类。 三、有效数字的计算规则。	
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 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	第一节 2 课时, 第二节 2 课时, 第三节 2 课时	
思 考 题	第二章思考与练习	
作 业	P34 四、计算题: 第 1 题, 第 7 题	
思政元素	1. 数据处理需要实事求是地记录试验数据, 严谨认真地完成每一个步骤。体现了科学精神和职业道德, 要求学生在工作中保持真实可靠。 2. 在数据处理过程中, 学生通过小组讨论等方式增强团结协作能力。 3. 通过对新技术、新材料、新工艺和新设备的性能数据进行对比分析, 引导学生树立创新意识。 4. 在数据处理中, 要注重数据的真实性和可靠性, 要求学生在工作中讲究质量, 注重信誉。 5. 在数据处理中, 需要追求卓越, 精益求精, 要求学生在工作中不断追求更高的标准。	
教学后记	教学进度与教学日历一致。	

第二章 定量分析的误差和数据处理

第一节 定量分析的误差

定量分析的任务是要准确地解决“量”的问题，但是定量分析中的误差是客观存在的，因此，必须寻找产生误差的原因并设法减免，从而提高分析结果的可靠程度，另外还要对实验数据进行科学的处理，写出合乎要求的分析报告。

一、误差的表征——准确度与精密度

1、准确度与误差

准确度表示分析结果与真实值接近的程度。准确度的大小用绝对误差或相对误差表示。

(1) 绝对误差

测量值与真实值之差称为绝对误差： $\delta = x - \mu$

(2) 相对误差

绝对误差与真值的比值称为相对误差： $\frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$

若真实值未知，但 δ 已知，也可表示为 $\frac{\delta}{x} \times 100\%$

(3) 真值与标准参考物质

理论真值：如某化合物的理论组成等。

约定真值：如国际计量大会上确定的长度、质量、物质的量单位等。

相对真值：如标准参考物质的含量。

标准参考物质：经权威机构鉴定并给予证书的，又称标准试样。

实际工作中，常把最有经验的人用最可靠的方法对标准试样进行多次测定所得结果的平均值作为真值的替代值。

2、精密度与偏差

精密度表示平行测量的各测量值之间互相接近的程度。精密度的大小可用偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差表示。

(1) 偏差： $d = x_i - \bar{x}$

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

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

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

(5) 相对标准偏差 (变异系数):
$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \times 100\%$$

3、准确度与精密度的关系

精密度是保证准确度的前提条件。只有在消除了系统误差的情况下,才可用精密度表示准确度。

二、误差的分类及减免

1、系统误差 (可定误差)

(1) 定义: 由某种确定的原因引起, 一般有固定的方向, 大小在试样间是恒定的, 重复测定时重复出现。

(2) 按系统误差的来源分类: 方法误差、仪器或试剂误差、操作误差。

① 方法误差: 滴定分析反应进行不完全、干扰离子的影响、滴定终点与化学计量点不符、副反应的发生、沉淀的溶解、共沉淀现象、灼烧时沉淀的分解或挥发。

② 仪器或试剂误差: 砝码、容量器皿刻度不准、试剂中含有被测物质或干扰物质。

③ 操作误差: 称样时未注意防止吸湿、洗涤沉淀过分或不充分、辨别颜色偏深(浅)、读数偏高(低)。

(3) 按系统误差的数值变化规律分类: 恒定误差、比例误差。

系统误差可用加校正值的方法予以消除。

2、偶然误差 (随机误差、不可定误差)

由于偶然的原因如温度、湿度波动、仪器的微小变化、对各份试样处理时的微小差别等引起, 其大小和正负都不固定。

偶然误差服从统计规律, 可用增加平行测定次数加以减免。

三、提高分析结果准确度的方法

我们已经初步了解了误差产生的原因及影响误差的因素, 因此在实际工作中要尽量设法减少和消除误差, 以使分析结果准确可靠。

1、增加平行测定次数、减少偶然误差

在消除系统误差的前提下, 平行测定的次数愈多, 平均值愈接近真值, 因此增加测定次数, 可以减少偶然误差。但在实际工作中测定次数不可能无限多, 在一般化学分析中, 要求平行测定 (2~4) 次。在标准滴定溶液浓度的标定中, 一般规定由两人以上各作 4 次平行, 平行试验次数不少于 8 次。一些特殊测定要根据试验要求加以具体考虑。

2、消除测量过程中系统误差

系统误差主要来源于测定方法本身，仪器和试剂以及操作者本身。因此消除测量过程中的系统误差应根据其产生的原因，采用不同的方法加以校正和检定。

(1) 对照试验

A、用已知准确结果的样品与被测试样一起进行对照试验。

为了检验分析结果是否存在系统误差，常用已知准确结果的样品与被测试样进行对照试验。其中标准物质和标准样品是极为重要的一种量具。标准物质作为量值的传递工具，是指一种物质其特定物性或组成的标准值已由特定机关或组织确定，用作测定或分析的标准。标准样品是根据实施和制定文字标准的需要而研制的，作为文字标准的补充，是标准物质的一个分支。中国对标准物质的编号为：GBW；标准样品的编号为：GSB，两者都是实物标准，也简称为标样，可以用来校正分析仪器，评价分析方法的准确性，协同多个实验室的操作、控制分析质量等多种用途。

近年来，中国对标准物质和标准样品的研制与应用十分重视，化学工业方面，特别在涂料、染料及气体行业已研制出不少标准样品，1991 年国家技术监督局批准发布了编号为 GSB 12001—91《工业碳酸钠》该标准样品成为中国无机盐行业的第一个实物标准。但由于标准物质和标准样品研制难度大，其数量和品种毕竟有限，而且价格贵，因此一般不轻易使用。

在实际工作中，作为一种管理手段，生产单位也可以根据产品情况自制一些“管理样品”来代替标准样品。这种所谓的“管理样品”是事先经多人反复多次分析，其中各组分的含量相对是比较可靠的。用来对照不同分析者之间是否存在系统误差，以及当分析仪器、试剂溶液更换时进行对照试验。

B、用标准方法或不同类型的方法进行对照料试验。

在分析化学中，由于标准物质的数量限制，以及标准物质的基体常与试样的基体相差很大，因此常常采用标准方法或不同类型的方法进行对照试验。作为对照试验用的分析方法一般选用国家颁布的标准分析方法或公认的经典分析方法。由于是用不同方法对同一试样进行分析，如果系统误差存在就无从抵消，从而检验出系统误差。分析方法对照试验一般用于实验室内可疑结果的复查判断、实验室间不同分析结果的仲裁、多方参与协作的标准定值以及分析方法的改进和新分析方法的建立等工作中。

(2) 空白试验

由试剂和器皿引入的杂质所造成的系统误差，一般可作空白试验来加以校正。所谓空白试验就是在不加被测组分的情况下，按照试样分析同样的操作步骤和条件进行试验，试验所得结果称为空白值。从试样分析结果中扣除空白值后就可提高分析结果的准确度。空白值应该是一个恒定值，一

般不应很大，否则扣除空白时会引起较大误差。当空白值较大时，应通过提纯试剂和选用其他适当的器皿来进行试验。

(3) 校准仪器

仪器不准确引起的系统误差，应通过校准仪器来消除。例如分析天平应定期检定，容量分析中的移液管、容量瓶和滴定管等都应在一定温度下进行校正，并且在使用一段时间后，由于试剂的浸蚀以及使用不当会引起变化，因此还应定期进行校正。一些大型精密的分析仪器在出厂时都已进行校正，非特殊情况下，只要使用、保养妥善一般不再进行校正。

第二节 定量分析结果的数据处理

一、t 分布

无限多次的测量值的偶然误差分布服从正态分布，而有限量测量值的偶然误差的分布服从 t 分布。 t 分布曲线的纵坐标是概率密度，横坐标是统计量 t ($t = \frac{\bar{x} - \mu}{S}$ ， μ 为真实值或总体均值， S 为样本标准差，仿照 $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$ ， σ 为总体标准差)，分布曲线随自由度 f ($f = n - 1$) 而改变，当 f 趋近 ∞ 时， t 分布就趋近正态分布。

置信水平：测量值落在 $(\mu \pm tS)$ 内的概率，以 P 表示，又称置信度。

显著性水平： $\alpha = 1 - P$

不同 f 值及概率所相应的 t ($t_{\alpha, f}$) 值见表 1-3。

二、平均值的精密度和置信区间

1、平均值的精密度

$$\bar{x} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \dots + x_n) \quad S_x^2 = \left(\frac{1}{n}\right)^2 S_{x_1}^2 + \left(\frac{1}{n}\right)^2 S_{x_2}^2 + \dots + \left(\frac{1}{n}\right)^2 S_{x_n}^2 = \left(\frac{1}{n}\right) S_x^2$$
$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$$

一般平行测定 3~4 次即可。

2、平均值的置信区间

置信区间：在一定的置信水平时，以测定结果为中心，包括总体均值在内的可信范围，称为置信区间。

有限次测量可按下式计算平均值的置信区间： $\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}}$

置信区间分为双侧置信区间与单侧置信区间两种。

三、显著性检验

1、t 检验

(1) 样本平均值与标准值的 t 检验 (准确度显著性检验)

检验目的: 分析结果是否正确或新分析方法是否可用。

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} \quad \text{若 } t \geq t_{\alpha, f}, \text{ 则 } \bar{x} \text{ 与 } \mu \text{ 间存在显著性差异。}$$

(2) 两个样本均值的 t 检验

检验目的: 两个操作者、两种分析方法或两台仪器的分析结果是否存在显著性差别; 不同分析时间的样品是否存在显著性变化; 两个样品中某成分的含量是否存在显著性差别。

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} \quad S_R \text{ 为合并标准差, 总自由度 } f = n_1 + n_2 - 2$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\text{偏差平方和}}{\text{总自由度}}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_2 - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

若 $t \geq t_{\alpha, f}$, 则两组数据的平均值存在显著性差异。

2、 F 检验 (精密度显著性检验)

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (S_1 > S_2) \quad \text{若 } F > F_{\alpha, f_1, f_2}, \text{ 则两组数据的精密度存在显著性差异。}$$

3、几点说明

- (1) 先进行 F 检验再进行 t 检验;
- (2) F 检验用单侧检验, t 检验有单侧检验和双侧检验之分;
- (3) 一般取 $\alpha = 0.05, P = 0.95$ 。

四、可疑数据的取舍

1、 Q 检验法

$$Q = \frac{x_{\text{可疑}} - x_{\text{紧邻}}}{x_{\text{最大}} - x_{\text{最小}}} \quad \text{若 } Q > Q_{P, n} \text{ 则舍弃。}$$

2、 G 检验法

$$G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S} \quad \text{若 } G > G_{n, \alpha} \text{ 则舍弃。}$$

第三节 有效数字及定量结果的表示

一、有效数字

1、定义

有效数字是指实际能测量到的数字, 只允许数据的末位数欠准。

2、保留有效数字位数的原则

- (1) 1~9 均为有效数字，0 既可以是有效数字，也可以作定位用的无效数字。
- (2) 变换单位时，有效数字的位数不变。
- (3) 首位是 8 或 9 时，有效数字可多计一位。
- (4) pH、lgK 或 pK_a 等对数值，有效数字仅取决于小数部分数字的位数。
- (5) 常量分析一般要求四位有效数字，以表明分析结果的准确度为 1‰。

二、运算法则

1、加减运算

加减运算，有效数字以小数点后位数最少的数据为准。

2、乘除运算

乘除运算，有效数字以有效数字位数最少的数据为准。

三、数字修约规则

- 1、四舍六入五留双，如 3.35、3.25、3.1522
- 2、不能分次修约，如 3.1462
- 3、运算过程中可先多保留一位有效数字
- 4、修约的结果应使准确度的估计值变差
- 5、在作统计检验时，标准偏差可多保留 1~2 位参加运算，计算结果的统计量可多保留一位数字与临界值比较
- 6、表示标准偏差和 RSD 时，通常取一位有效数字即可，最多取二位。

教案编号	03	
授课题目	第三章 滴定分析法概述	
授课学时	6 课时	
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()	
教学目标	一、了解滴定分析法的特点和分类。 二、理解滴定分析有关术语, 标准溶液、滴定、滴定剂、化学计量点、滴定终点、终点误差。 三、掌握滴定分析对化学反应的要求及滴定方式。 四、掌握作为基准物质应该具备的条件。 五、掌握分析化学中常用的法定计量单位。	
教学重点	一、滴定分析有关术语。 二、滴定分析对化学反应的要求及滴定方式。 三、基准物质及应具备的条件。	
教学难点	一、滴定分析对化学反应的要求及滴定方式。 二、基准物质及应具备的条件。	
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 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	第一节 1 课时, 第二节 2 课时, 第三节 2 课时, 第四节 1 课时	
思考题	第三章思考与练习	
作 业	第三章思考与练习四、计算题: 第 1, 3, 7 题	
思政元素	1. 滴定分析法要求实验操作精确、数据记录严谨, 任何微小的误差都可能导致结果的偏差。这种对精确性的要求可以培养学生严谨的科学态度和实事求是的精神。 2. 在滴定过程中, 随着滴定剂的逐渐加入, 溶液的性质会发生显著变化, 尤其是在化学计量点附近, 极小的量变会引起质的飞跃。这一过程可以很好地诠释“量变引起质变”的哲学思想。 3. 在复杂的滴定体系中, 需要区分主反应和副反应, 抓住主要矛盾, 同时兼顾次要矛盾。这种思维方式引导学生在面对复杂问题时, 学会统筹全局, 抓住关键, 从而培养辩证思维。 4. 滴定分析法广泛应用于医药、环境监测等领域, 其结果直接关系到公众健康和社会发展, 引导学生树立科学伦理意识, 增强社会责任感。	
教学后记	进度与教学日历一致。	

第三章 滴定分析法概述

一、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。

二、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
- 间接滴定法
- 返滴定法
- 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。

第一节 滴定反应的条件与滴定方式

一、滴定反应的条件

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。

二、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第一种标准溶液。例如，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： KMnO_4 测定 Ca^{2+} 。

第二节 基准物质和标准溶液

一、基准物质

1、定义

基准物质是指直接配制或标定标准溶液的物质。

2、基准物质应具备的条件

- (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。

表 2-1 常用的基准物质

名称	化学式	使用前的干燥条件
碳酸钠	Na ₂ CO ₃	270-300℃干燥 2-2.5h
邻苯二甲酸氢钾	KHC ₈ H ₄ O ₄	110-120℃干燥 1-2h
重铬酸钾	K ₂ Cr ₂ O ₇	100-110℃干燥 3-4h
草酸钠	Na ₂ C ₂ O ₄	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 ₃	在浓硫酸干燥器中干燥至恒重

二、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（间接法）

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。

第三节 标准溶液浓度的表示方法

一、物质的量及其单位——摩尔

物质的量（ n ）的单位为摩尔（mol），它是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg C-12 的原子数目相等。

基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他基本粒子，或是这些基本粒子的特定组合。

物质 B 的物质的量（ n_B ）与质量（ m_B ）的关系是

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

式中 M_B 为物质 B 的摩尔质量。

二、物质的量浓度

1、定义

物质的量浓度是指单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量。

2、公式

$$c_B = n_B / V_B$$

$$m_B = c_B V_B M_B$$

单位： c_B ——mol/L

n_B ——mol

V_B ——L

M_B ——g/mol

三、滴定度

1、定义：

每毫升标准溶液相当于被测物质的质量（g 或 mg），以符号 $T_{B/A}$ 表示，单位为 g/mL。

2、表示方法：

(1) 以每毫升标准溶液中所含溶质的质量表示。

例如： $T_{HCl} = 0.003646 \text{ g/mL}$ ，表示 1 mL HCl 溶液中含溶质 0.003646g。

(2) 以每毫升标准溶液所能滴定的被测物质的质量表示。

例如： $T_{KMnO_4/Fe} = 0.005585 \text{ g/mL}$ ，表示每 mL $KMnO_4$ 恰好与 0.005585g Fe 完全反应。

(3) 如果固定试样的质量， T 可直接表示 1 mL 滴定剂相当于被测物质的百分含量。

例如：用含硫量为 0.051% 的标准钢样来标定碘溶液，如果固定试样质量为 0.5000g，滴定时消耗 I_2 溶液 11.80 mL，试用滴定度表示出硫的百分含量。

$$T_{I_2/S} = \frac{0.5000 \times \frac{0.051}{100}}{11.8} = 0.000022 \text{ g/mL}$$

表示百分含量：

$$T_{I_2/S} = \frac{0.051\%}{11.8} = 0.0043\% / \text{mL}$$

第四节 滴定分析结果的计算

一、滴定分析计算的依据和常用公式



当反应定量完成达到计量点时， $n_B : n_A = b : a$

即 $c_B V_B : c_A V_A = b : a$

可得: $c_A V_A = (a/b) c_B V_B$

$$m_A/M_A = (a/b) c_B V_B$$

二、滴定分析法的有关计算

1、标准溶液的配制（直接法）、稀释与增浓

公式: $m_B = c_B V_B M_B$

$$c_A V_A = c_A' V_A'$$

原则: 稀释或增浓前后总溶质的量不变。

2、标定溶液浓度的有关计算

公式: $m_A/M_A = (a/b) c_B V_B$

其中 A 代表基准物质。

该公式可计算:

- (1) 待标定溶液中溶质 B 的浓度。
- (2) 估算基准物质的称量范围。
- (3) 估算滴定剂的体积。

3、物质的量浓度与滴定度之间的换算

$$(1) T_{B/A} = m_A/V_B$$

其中: B 为标准溶液(滴定剂)中溶质的化学式, A 为被测物质的化学式。 m_A 的单位为 g, V_B 的单位为 mL。

(2) 物质的量浓度与滴定度之间的换算公式

$$c_B = \frac{10^3 \times T_{B/A}}{M_A} \cdot \frac{b}{a} \quad (b/a \text{ 反应摩尔比})$$

$$T_{B/A} = c_B \times \frac{a}{b} \times \frac{M_A}{1000}$$

4、被测物质的质量和质量分数的计算

公式: $m_A = (a/b) c_B V_B M_A$

$$\omega_A = \frac{m_A}{m_S} = \frac{(a/b) c_B V_B M_A}{m_S}$$

教案编号	04	
授课题目	第四章 酸碱滴定法	
授课学时	12 课时	
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()	
教学目标	一、理解酸碱质子理论。 二、理解弱电解质不同型体的分布随溶液 pH 的变化。 三、理解质子条件, 了解质子条件建立与酸碱溶液 pH 计算公式的联系。 四、了解指示剂的变色原理。 五、掌握酸碱滴定法的基本原理。	
教学重点	一、质子条件及其建立。 二、酸碱溶液 pH 的计算公式。 三、一元酸碱的滴定。	
教学难点	一、弱电解质不同型体的分布随溶液 pH 的变化情况。 二、质子条件及其建立。 三、酸碱溶液 pH 的计算公式。 四、指示剂的变色原理。 五、一元酸碱的滴定。	
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 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	第一节 2 课时, 第二节 2 课时, 第三节 2 课时, 第四节 2 课时, 第五节 2 课时, 第六节 2 课时	
思考题	第四章思考与练习	
作 业	无	
思政元素	1. 酸碱滴定法中, 酸碱反应的本质是质子的转移, 体现了矛盾的对立统一规律, 引导学生认识到矛盾的普遍性和特殊性, 培养他们透过现象看本质的辩证思维。 2. 在酸碱滴定过程中, 滴定曲线反映了溶液 pH 值的突跃变化。化学计量点附近极小的体积变化会导致 pH 值的显著改变, 体现了“量变引起质变”的哲学思想, 引导学生认识到积累的重要性。 3. 酸碱指示剂的颜色变化依赖于溶液的酸碱环境, 引导学生认识到环境对个体的影响, 鼓励他们选择良好的学习和生活环境, 积极与优秀的人交流。	
教学后记	进度与教学日历一致。	

第四章 酸碱滴定法

第一节 酸碱平衡的理论基础

一、酸碱质子理论

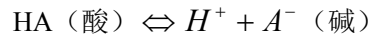
由布郎斯特于 1923 年提出。

1、酸、碱定义

酸是能给出质子的物质，例如：HAc, H₃PO₄, H₂PO₄⁻, NH₄⁺。

碱是能接受质子的物质，例如：Ac⁻, PO₄³⁻, NH₃, OH⁻, HPO₄²⁻。

2、酸碱半反应



反应中或是 HA 失去一个质子生成其共轭碱 A⁻；或是碱 A⁻得到一个质子转变成其共轭酸 HA。

HA 和 A⁻称为共轭酸碱对，共轭酸碱彼此只相差一个质子。如：HAc—Ac⁻, NH₄⁺—NH₃, H₂SO₄—HSO₄⁻。

例、H₂SO₄ 和 SO₄²⁻是否共轭酸碱对？H₂CO₃ 的共轭酸碱对是什么？

答：H₂SO₄ 和 SO₄²⁻不是共轭酸碱对；H₂CO₃ 的共轭酸碱对是 HCO₃⁻。

3、酸、碱的确定

酸、碱可以是中性分子，也可以是阴离子或阳离子。

例如：酸：HAc, H₃PO₄, H₂PO₄⁻, NH₄⁺, H⁺

碱：Ac⁻, PO₄³⁻, NH₃, OH⁻

4、两性物质

既能给出质子有能接受质子的物质，如：H₂O, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻。

5、溶剂的质子自递反应

质子与溶剂作用生成溶剂化质子，如 H₃O⁺, NH₄⁺。

溶剂自身具有两性，发生在溶剂水分子之间的质子转移作用称为水的质子自递反应，实质也是酸碱反应。

二、酸碱解离平衡

1、酸碱的平衡常数

酸的解离常数 K_a ：

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}$$

碱的解离常数 K_b :

$$K_b = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}}$$

2、水的活度积

在水的质子自递反应中，其平衡常数称为水的质子自递常数，即水的活度积 K_w 。

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

K_a , K_b , K_w 表示了在一定温度下，酸碱反应达到平衡时各组分活度之间的关系，称为活度常数，即热力学常数。

3、活度和浓度的关系

活度是溶液离子强度等于零时的浓度。

在稀溶液中，溶质的活度与浓度的关系：

$$a = \gamma c$$

$$K_a^c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}} = \frac{K_a}{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}$$

影响因素：（1）温度

（2）离子强度

分析化学中通常忽略离子强度的影响，以活度常数代替浓度常数进行计算。

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

三、酸碱的强度、共轭酸碱 K_a 与 K_b 的关系

1、酸碱的强度

由酸碱在水溶液中的解离常数 K_a 与 K_b 的大小来衡量。

K_a 的值越大，表明酸与水之间的质子转移反应进行得越完全，即该酸的酸性越强。

K_b 的值越大，表明碱与水之间的质子转移反应进行得越完全，即该碱的碱性越强。

2、共轭酸碱对 K_a 、 K_b 的关系

$$K_a K_b = K_w, \quad pK_a + pK_b = pK_w = 14.00$$

在共轭酸碱对中，若酸的酸性越强，其共轭碱的碱性就越弱。

在共轭酸碱对中，若碱的碱性越强，其共轭酸的酸性就越弱。

3、多元酸中共轭酸碱对的 K_a 、 K_b 的关系

$$K_{a_1} K_{b_3} = K_{a_2} K_{b_2} = K_{a_3} K_{b_1} = K_w \quad (\text{三元酸})$$

例：已知 HAc 的 $K_a=1.75\times 10^{-5}$ ，求 Ac⁻的 K_b

已知 NH₃的 $K_b=1.8\times 10^{-5}$ ，求 NH₄⁺的 K_a

$$K_b=K_w/K_a=\frac{1.00\times 10^{-14}}{1.75\times 10^{-5}}=5.7\times 10^{-5}$$

$$K_a=\frac{K_w}{K_b}=\frac{1.00\times 10^{-14}}{1.8\times 10^{-5}}=5.6\times 10^{-5}$$

水溶液中酸碱组分不同型体的分布

一、处理水溶液中酸碱平衡的方法

1、分析浓度与平衡浓度

(1) 分析浓度：溶液中溶质的总浓度。在酸碱平衡中指 1L 溶液中所含酸或碱的物质的量。包括已离解的和未离解的溶质的浓度总和（总浓度）。符号：C，单位： $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。例如： C_{NaOH} ， C_{HAc} 。

(2) 平衡浓度：在平衡状态时，溶质或溶质各型体的浓度。符号：[]，例如： $[\text{HAc}]$ ， $[\text{Ac}^-]$ ， $[\text{H}^+]$ 。

(3) 酸度：溶液中 $[\text{H}^+]$ 的浓度， $\text{pH}=-\log[\text{H}^+]$ 。

(4) 酸的浓度：指酸的分析浓度，即总浓度。

(5) 碱度：溶液中 $[\text{OH}^-]$ 的浓度。

2、物料平衡 MBE：

(1) 定义：平衡状态时，与某溶质有关的各种型体平衡浓度之和必等于它的分析浓度，这种等衡关系称之为物料平衡，又称质量平衡。

(2) 表示方法：物料平衡方程 MBE (Mass Balance Equation)。

例如：HAc 溶液中的 MBE 为：

$$C_{\text{HAc}}=[\text{HAc}]+[\text{Ac}^-]$$

0.10mol/LNa₂CO₃ 溶液的 MBE 为：

$$[\text{Na}^+]=2C=0.2\text{mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]+[\text{HCO}_3^-]+[\text{CO}_3^{2-}]=0.1\text{mol/L}$$

3、电荷平衡 CBE：电中性规则

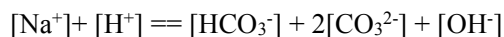
(1) 定义：电解质溶液中，处于平衡状态时，各种阳离子所带正电荷的总浓度必等于所有阴离子所带负电荷的总浓度，即溶液是电中性的。

(2) 表示方法：电荷平衡方程 CBE。

例如：HAc 溶液中的 CBE 为：



0.10mol/L Na₂CO₃ 溶液的 CBE 为:



注意: 某离子平衡浓度前面的系数就等于它所带电荷数的绝对值; 中性分子不包括在电荷平衡方程中。

4、质子平衡 PBE

(1) 定义: 当酸碱反应达到平衡时, 酸给出质子的量 (mol) 应等于碱所接受的质子的量, 即酸失去质子后的产物与碱达到质子后的产物在浓度上必然有一定的关系, 称为质子平衡。

(2) 表示方法: 质子平衡方程 (质子条件式) PBE。

(3) 求解方法:

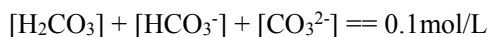
① 代入法: 由 MBE 和 CBE 联立求解。

A、求出 MBE 和 CBE;

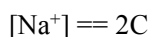
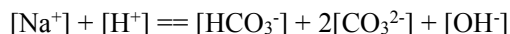
B、合并, 约去同类项。

例 1、0.10mol/L Na₂CO₃ 溶液的 PBE。

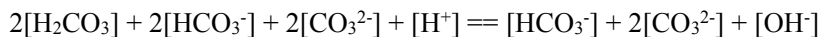
A、0.10mol/L Na₂CO₃ 溶液的 MBE 为:



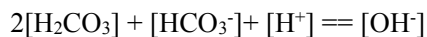
B、0.10mol/L Na₂CO₃ 溶液的 CBE 为:



C、合并:



得 PBE:



② 图示法:

A、酸碱平衡体系中选择质子参考水准 (又称零水准), 通常就是起始酸碱组分, 包括溶剂分子。

B、当溶液中的酸碱反应 (包括溶剂的质子自递反应) 达到平衡后, 根据质子参考水准判断得失质子的产物及其得失质子的物质的量, 据此绘出得失质子示意图。

C、根据得失质子的量相等的原则写出 PBE。

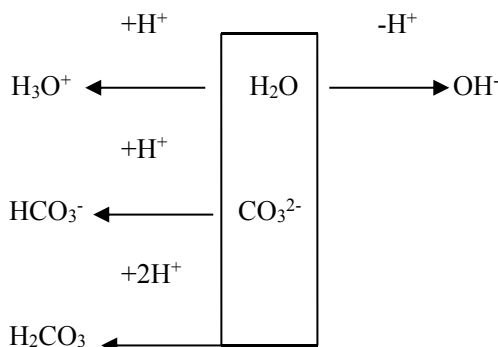
注意：在正确 PBE 中应不包括质子参考水准本身的有关项，也不含有与质子转移无关的项。对于多元酸碱组分一定要注意其平衡浓度前面的系数，它等于与零水准相比较时该型体得失质子的量。

例 1、写出 Na_2CO_3 溶液的 PBE。

第一步：选取零水准—— H_2O ， CO_3^{2-} 。

第二步：绘出得失质子示意图。

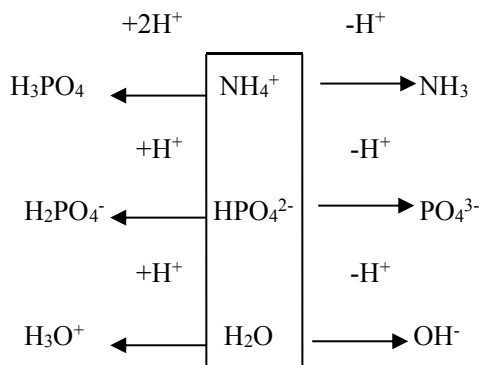
第三步：写出 PBE。



PBE 为： $2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

例 2、写出 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ 溶液的 PBE

基准态： NH_4^+ ， HPO_4^{2-} ， H_2O



PBE 为： $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}]$

二、酸度对弱酸（碱）各型体分布的影响

在弱酸（碱）的平衡体系中，溶质往往一多种型体存在。当酸度增大或减小时，各型体浓度的分布将随着溶液的酸度而变化。酸度对弱酸（碱）各型体分布的影响可用分布分数来描述。

分布分数：溶质某种型体的平衡浓度在其分析浓度中所占的分数称为分布分数。

1、一元弱酸碱各型体的分布分数

(1) 计算公式

$$\delta_{HA} = \frac{[\text{HA}]}{c_{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + K_a / [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

同理：
$$\delta_{A^-} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

显然：
$$\delta_{HA} + \delta_{A^-} = 1$$

(2) 各型体平衡浓度的计算公式

$$\begin{aligned} [HA] &= C_{HA} \times \delta_{HA} \\ [A^-] &= C_{HA} \times \delta_{A^-} \end{aligned}$$

(3) $\delta_i - pH$ 曲线

以 pH 值为横坐标，以 δ_{HA} 或 δ_{A^-} 为纵坐标，得到 $\delta_i - pH$ 曲线。

① 随着溶液的 PH 值增大， δ_{HA} 逐渐减小，而 δ_{A^-} 则逐渐增大。

② 在两条曲线的交点处，即 $\delta_{A^-} = \delta_{HA} = 0.50$ 时，溶液的 $pH = pK_a$ ，此时， $[HA] = [A^-]$ 。

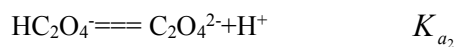
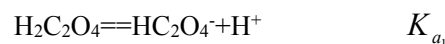
③ 当 $pH < pK_a$ 时，溶液中 HA 占优势；当 $pH > pK_a$ 时，溶液中 A^- 占优势。

(4) 在平衡状态时，一元弱酸（碱）各型体分布分数的大小首先与酸碱本身的强弱（即 K_a 或 K_b 的大小）有关；对于某酸碱而言，分布分数是溶液中 $[H^+]$ 的函数。

2、多元酸碱各型体的分布分数

(1) 计算公式

以 $H_2C_2O_4$ 为例，其分析浓度 $C_{H_2C_2O_4}$ ($mol \cdot L^{-1}$)，草酸在水溶液中能以 $H_2C_2O_4$ 、 $HC_2O_4^-$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 三种型体存在。



可得到：
$$\delta_{H_2C_2O_4} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a_1} + K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$\delta_{HC_2O_4^-} = \frac{[H^+]K_{a_1}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a_1} + K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$\delta_{C_2O_4^{2-}} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a_1} + K_{a_1}K_{a_2}}$$

(2) 各型体浓度的计算

$$[H_2C_2O_4] = C_{H_2C_2O_4} \cdot \delta_{H_2C_2O_4}$$

$$[HC_2O_4^-] = C_{H_2C_2O_4} \cdot \delta_{HC_2O_4^-}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = C_{H_2C_2O_4} \cdot \delta_{C_2O_4^{2-}}$$

(3) $\delta_i - pH$ 曲线

① 曲线上每一共轭酸碱对分布曲线的交点对应 pH 仍分别等于草酸的 pK_{a_1} 和 pK_{a_2} 。

② 当 $pH < pK_{a_1}$ 时, 溶液中 H_2A 为主要型体; 当 $pH > pK_{a_2}$ 时, 溶液中 A^{2-} 为主要型体; 当 $pK_{a_1} < pH < pK_{a_2}$ 时, 溶液中 HA^- 的浓度明显高于其它两者。

(4) 多元酸碱的分布分数计算公式

注意: 在计算中将分母各项相加时, 如果某两项的大小相差两个数量级左右或更多时, 较小的项可忽略不计。

酸碱溶液 pH 的计算

首先根据酸碱平衡的具体情况写出有关 PBE, 由此推导出计算各类溶液中 $[H^+]$ 的精确式。

一、一元强酸(碱)溶液中 H^+ 浓度的计算

以浓度为 c (mol/L) 的 HCl 溶液为例进行讨论。

当酸的解离反应和水的质子自递反应处于平衡时, 溶液中的 H^+ 来源于酸和水的解离, 其浓度等于 Cl^- 和 OH^- 的浓度之和。

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-] = c + K_w / [H^+]$$

$$[H^+]^2 - c[H^+] - K_w = 0$$

解之得:

$$[H^+] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2}$$

1、精确式

$$[H^+] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2}$$

2、最简式

当 $c \geq 10^{-6}$ mol/L 时, $[H^+] = c$ $pH = -\lg c$

对于一元强碱:

当 $c \geq 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, $[\text{OH}^-] = c$, $\text{pOH} = -\lg c$

当 $c < 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, $[\text{OH}^-] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2}$

二、一元弱酸(碱)溶液 pH 的计算

1、一元弱酸溶液

浓度为 c (mol/L) 的一元弱酸 HA 溶液的 PBE 为:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

推导可得: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}] + K_w}$ (a)

其中: $[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} c$ (b)

联立 (a) (b), 可求得 $[\text{H}^+]$ 。

(1) 最简式: $[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}$ ($cK_a > 20K_w$, $c/K_a > 400$)

(2) 近似式①: 水的解离可以忽略

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2} \quad (cK_a > 20K_w, c/K_a < 400)$$

(3) 近似式②: 若酸极弱, 且浓度极小, 则:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a + K_w} \quad (cK_a < 20K_w, c/K_a > 400)$$

2、一元弱碱溶液

(1) 精确式

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{HA}]K_b + K_w}$$

(2) 最简式

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} \quad (cK_b > 20K_w, c/K_b > 400)$$

(3) 近似式①: 水的解离可以忽略

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4cK_b}}{2} \quad (cK_b > 20K_w, c/K_b < 400)$$

(4) 近似式②: 若碱极弱, 且浓度极小, 则

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b + K_w} \quad (cK_b < 20K_w, \quad c/K_b > 400)$$

三、多元弱酸（碱）溶液 pH 的计算

1、多元弱酸溶液

以浓度为 c (mol/L) 的二元弱酸 H_2A 为例。

$$\text{PBE: } [\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

(1) 最简式

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_{a_1}} \quad (cK_{a_1} > 20K_w, \quad c/K_{a_1} > 400, \quad \sqrt{cK_{a_1}} > 40K_{a_2})$$

(2) 近似式

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_{a_1} + \sqrt{K_{a_1}^2 + 4cK_{a_1}}}{2} \quad (cK_{a_1} > 20K_w, \quad c/K_{a_1} < 400, \quad \sqrt{cK_{a_1}} > 40K_{a_2})$$

对于有机多元弱酸，他们的 K_{a_1} 和 K_{a_2} 相差不太大，如同时浓度又较低，那么弱酸的第二级解离就不能忽略，可采用逐步逼近法。

2、多元弱碱溶液

(1) 最简式

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_{b_1}} \quad (cK_{b_1} > 20K_w, \quad c/K_{b_1} > 400, \quad \sqrt{cK_{b_1}} > 40K_{b_2})$$

(2) 近似式

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_{b_1} + \sqrt{K_{b_1}^2 + 4cK_{b_1}}}{2} \quad (cK_{b_1} > 20K_w, \quad c/K_{b_1} < 400, \quad \sqrt{cK_{b_1}} > 40K_{b_2})$$

一般来说，只要多元弱酸（碱）的浓度不是太稀，是可以按照一元弱酸碱来处理的。

四、两性物质 pH 的计算

多元弱酸的酸式盐（如 NaHCO_3 ），弱酸弱碱盐（如 NH_4Ac ）等。

1、多元弱酸的酸式盐

以二元弱酸的酸式盐 NaHA 为例。

$$\text{PBE 为: } [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

(1) 精确式

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(cK_{a_2} + K_w)}{c + K_{a_1}}}$$

(2) 最简式

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} \quad (cK_{a_2} > 20K_w, c > 20K_{a_1} \text{ 或 } cK_{b_2} > 20K_w)$$

(3) 近似式①

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{cK_{a_1} K_{a_2}}{c + K_{a_1}}} \quad (cK_{a_2} > 20K_w, c < 20K_{a_1} \text{ 或 } cK_{b_2} < 20K_w)$$

(4) 近似式②

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(cK_{a_2} + K_w)}{c}} \quad (cK_{a_2} < 20K_w, c > 20K_{a_1} \text{ 或 } cK_{b_2} > 20K_w)$$

注意：上述公式中， K_{a_2} 相当于两性物质中酸组分的 K_a ， K_{a_1} 则相当于两性物质中碱组分的共轭酸的 K_a 。

2、弱酸弱碱盐

(1) 以 NH_4Ac 水溶液为例，其中 NH_4^+ 为酸组分， Ac^- 为碱组分。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a(\text{HAc})}(cK_{a(\text{NH}_4^+)} + K_w)}{c + K_{a(\text{HAc})}}}$$

(2) 对于多元弱酸与弱碱形成的盐

$$\text{PBE: } [\text{H}^+] + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a + \sqrt{K_a^2 + 8K_a K_{a_2}}}{2}$$

①对于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液：由于 $K_a \cdot K_{a_2}$ 极小， $[\text{H}^+] = K_a$ 。

②对于 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液：由于 $K_{b_1} \geq K_{b_2} > K_a$ ，将其视为一元弱碱。

③对于 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液：： K_{b_1} 、 K_{b_2} 、 K_a 相接近，用公式计算。

缓冲溶液

酸碱缓冲溶液在一定的程度和范围内可以稳定溶液的酸碱度，减小和消除因加入少量酸、碱（或因化学反应产生的少量酸、碱）或适度稀释对 PH 值的影响，使其不致发生显著变化。

按作用分为两类：

一类是用于控制溶液酸度的一般酸碱缓冲溶液。它们大多是由一定浓度的共轭酸碱对所组成。

另一类是酸碱标准缓冲溶液，它们是由规定浓度的某些逐级解离常数相差较小的两性物质（例如酒石酸氢钾），或由共轭酸碱对所组成。

一、缓冲溶液 pH 的计算

1、一般缓冲溶液

以一元弱酸 HA（浓度为 C_{HA} ）及其共轭碱 NaA（浓度为 C_{A^-} ）组成的缓冲溶液为例。

$$\text{MBE:} \quad [\text{Na}^+] = C_{A^-} \quad (1)$$

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C_{A^-} + C_{HA} \quad (2)$$

$$\text{CBE:} \quad [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

将上式代换，得

$$[\text{A}^-] = C_{A^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (4)$$

$$[\text{HA}] = C_{HA} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (5)$$

将④⑤代入 HA 解离常数的表达式中得

(1) 精确式

$$[\text{H}] = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \cdot K_a = \frac{C_{HA} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_{A^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \cdot K_a$$

公式中 K_a 代表酸碱组分中共轭酸得解离常数。

(2) 近似式

若缓冲体系在酸性范围 ($\text{pH} \leq 6$) 起缓冲作用，则

$$[\text{H}] = \frac{C_{HA} - [\text{H}^+]}{C_{A^-} + [\text{H}^+]} \cdot K_a$$

若缓冲体系在碱性范围 ($\text{pH} \geq 8$) 起缓冲作用，则

$$[\text{H}] = \frac{C_{HA} + [\text{OH}^-]}{C_{A^-} - [\text{OH}^-]} \cdot K_a$$

(3) 最简式

$c_{HA} > 20[\text{H}]$ 或 $[\text{OH}]$ ， $c_{A^-} > 20[\text{H}]$ 或 $[\text{OH}]$ ，则

$$[\text{H}] = \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \cdot K_a \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

2、标准缓冲溶液

(1) 标准缓冲溶液的 pH 值是在较严格的条件下，经准确的实验测得的 H^+ 的活度。即需考虑离子强度的影响。

(2) 对于离子强度 $I \leq 0.1 \text{ mol/kg}$ 的稀溶液：

戴维斯经验公式：

$$\lg \gamma_i = -0.50 Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.30 I \right)$$

γ_i 为第 i 种离子的活度系数；

Z_i 为第 i 种离子的电荷数；

I 为溶液的离子强度， $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2$ ；

C_i 为溶液中第 i 种离子的浓度；

Z_i 为第 i 种离子的电荷数。

①溶液的 I 越大， γ 值越小，离子活度与浓度之间的差值愈大。一般情况下， $\gamma \ll 1$ ， $a \ll c$ 。当溶液极稀时， $\gamma \rightarrow 1$ ， $a \approx c$ ，该溶液称为理想溶液。

②中性分子的活度系数粗略地视为等于 1。

③稀溶液中的溶剂，其活度一般也视为 1。

二、缓冲容量与缓冲范围

1、缓冲容量 β ：（缓冲指数）衡量缓冲溶液缓冲能力大小的尺度。

(1) 数学表达式： $\beta = db/dpH = -da/dpH$

(2) 物理意义：使 1L 溶液 pH 增加 dpH 单位时所需强碱的量为 db (mol)；或是使 1L 溶液 pH 减小 dpH 单位时所需强酸的量为 da (mol)。

(3) β 愈大，溶液的缓冲能力越大。

$$\beta = 2.3c \delta_{HA} \delta_{A^-} = 2.3c \delta_{HA} (1 - \delta_{HA})$$

缓冲容量的大小与共轭酸碱组分的总浓度 c 及其比值有关。

当 c_{HA}/c_A 一定时，总浓度越大，缓冲容量亦越大；

当总浓度一定时， c_{HA} 与 c_A 愈接近（其比值接近于 1），缓冲容量亦越大。

当 $pH = pK_a$ ，即 $c_{HA} = c_A = 0.5c$ 时，缓冲容量有最大值 $\beta = 2.3 \times 0.5^2 c = 0.575c$ 。

2、缓冲范围

(1) 定义

缓冲溶液的缓冲作用都有一个有效的 pH 范围，它大约在 pK_a 值两侧各一个 pH 单位之内，称之为缓冲范围。

(2) 范围大小： $pH = pK_a \pm 1$ 。

(3) 缓冲容量 β 与 pH 和 c 的关系曲线:

当 $\text{pH} = \text{pK}_a$ 时, 曲线有一最高峰, 表明此时 β 具有最大值, 且峰值的大小又与 c 有关。在 $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ 的范围内, 缓冲溶液具有较大的缓冲容量。

三、缓冲溶液的选择与配制

1、选择原则

(1) 使其中酸组分的 pK_a 等于或接近于所需要稳定的 pH, 至少使要求控制的酸度落在缓冲溶液的缓冲范围之内;

(2) 缓冲溶液应具有一定的总浓度, 一般在 0.01—1mol/L。

(3) 缓冲剂各组分对分析反应亦不应发生干扰。

2、浓度较高的强酸与强碱也具有一定的缓冲作用

当分析反应要求稳定溶液的酸度 $\text{pH} = 0—2$ 或 $\text{pH} = 12—14$ 的范围内时, 则可信用一定浓度的强酸或强碱来控制溶液的酸度。

3、为了使同一缓冲溶液能在较广泛 pH 范围内起缓冲作用, 可以采用多元弱酸和弱碱组成的缓冲体系

例、欲配制 $\text{pH} = 5$ 的缓冲溶液, 现有 HAc、苯甲酸、甲酸及其对应的共轭碱供选用。已知 $\text{pK}_{a(\text{HAc})} = 4.74$, $\text{pK}_{a(\text{苯甲酸})} = 4.18$, $\text{pK}_{a(\text{HCOOH})} = 3.68$, 问选用那种体系最合适? 其酸与共轭碱的比率如何?

解: ① $\text{pH} = 5$, 应选用 $\text{pK}_a = \text{pH}$ 的体系, 应选用 HAc-NaAc 体系

$$\text{② } \text{pH} = \text{pK}_a + \log[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}] = 5$$

$$\log[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}] = 5 - 4.74 = 0.26$$

$$[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}] = 10^{0.26} = 1.82$$

第二节 酸碱指示剂

一、指示剂的作用原理

1、酸碱指示剂

一般是某些有机弱酸或弱碱, 或是有机酸碱两性物质, 它们在酸碱滴定过程中也能参与质子转移反应, 因分子结构的改变而引起自身颜色的变化, 并且这种颜色伴随结构的转变是可逆的。

2、分类

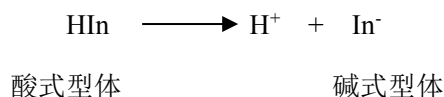
单色指示剂: 在酸式或碱式型体中仅有一种型体具有颜色的指示剂。如酚酞

双色指示剂: 酸式或碱式型体均有颜色的指示剂。如甲基橙。

二、指示剂变色的 pH 范围

1、变色原理

以 HIn 表示指示剂。



$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \quad K_a \text{ 为指示剂的解离常数}$$

(1) 溶液的颜色是由 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ 的比值来决定的，随溶液的 $[\text{H}^+]$ 的变化而变化。

(2) 当 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \leq 1/10$ $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ 酸式色

当 $10 > [\text{In}^-]/[\text{HIn}] > 1/10$ pH 在 $\text{p}K_a \pm 1$ 之间 颜色逐渐变化的混合色

当 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10$ $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$ 碱式色

2、变色范围

当溶液的 pH 由 $\text{p}K_a - 1$ 变化到 $\text{p}K_a + 1$ (或相反) 时，才可以观察到指示剂由酸式色经混合色变化到碱性色，这一颜色变化的 pH 范围，即 $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ 称为指示剂的变色范围。

3、理论变色点

当指示剂的酸式型体与碱式型体的浓度相等，即 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 1$ 时，溶液的 $\text{pH} = \text{p}K_a$ ，称为指示剂的理论变色点。

三、影响指示剂变色范围的因素

1、指示剂的用量

双色指示剂：指示剂的变色范围不受其用量的影响。但指示剂的变色也要消耗一定的滴定剂，从而引入误差。

单色指示剂：单色指示剂的用量增加，其变色范围向 pH 减小的方向发生移动。

2、温度

温度的变化会引起指示剂解离常数和水的质子自递常数发生变化，因而指示剂的变色范围亦随之改变，对碱性指示剂的影响较酸性指示剂更为明显。

3、中性电解质

4、溶剂

不同的溶剂具有不同的介电常数和酸碱性，因而一行指示剂的解离常数和变色范围。

四、混合指示剂

1、定义

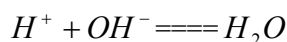
混合指示剂利用了颜色之间的互补作用，具有很窄的变色范围，且在滴定终点由敏锐的颜色变化。

2、配制方法

- (1) 采用一种颜色不随溶液中 H^+ 浓度变化而变化的染料（称为惰性染料）和一种指示剂配制而成。
- (2) 选择两种（或多种） pK 值比较接近的指示剂，按一定的比例混合使用。

第三节 一元酸碱的滴定

1、滴定反应：



$$K_t = \frac{1}{[H^+][OH^-]} = \frac{1}{K_w} = 1.0 \times 10^{14} \quad (25^\circ C)$$

说明强酸强碱之间滴定时水溶液中反应完全程度最高、且具有最大 K_t 的酸碱反应。

以 $0.1000 \text{ mol/L NaOH}$ 溶液滴定 20.00 mL (V_0) 等浓度 HCl 溶液为例。

(1) 滴定之前： ($V=0$)

$$[H^+] = c_{\text{HCl}} = 0.1000 \text{ mol/L} \quad \text{pH}=1.00$$

(2) 滴定开始至化学计量点之前： ($V < V_0$)

随着滴定剂的加入，溶液中 $[H^+]$ 取决于剩余 HCl 的浓度，即：

$$[H^+] = \frac{V_0 - V}{V_0 + V} \cdot c_{\text{HCl}}$$

加入 $V=10.00 \text{ mL}$, $[H^+]=0.033$, $\text{pH}=1.48$

加入 $V=18.00 \text{ mL}$, $[H^+]=0.00526$, $\text{pH}=2.28$

加入 $V=19.80 \text{ mL}$, $[H^+]=0.00050$, $\text{pH}=3.30$

加入 $V=19.98 \text{ mL}$, $[H^+]=0.00005$, $\text{pH}=4.31$

(3) 化学计量点： ($V=V_0$)

溶液呈中性， H^+ 来自水的解离。

$$[H^+] = [OH^+] = \sqrt{K_w} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH}=7.00$$

(4) 化学计量点后： ($V > V_0$)

$$[OH^-] = \frac{V - V_0}{V_0 + V} \cdot c_{\text{NaOH}}$$

加入 $V=20.02\text{mL}$, $[\text{OH}^-]=0.00005$, $\text{pOH}=4.30$, $\text{pH}=9.70$ 。

2、滴定曲线

以加入滴定剂的体积为横坐标，以其对应的 pH 为纵坐标作图，所得 $\text{pH}-V$ 曲线为滴定曲线。
图见课本 p52 图 3-4。

滴定曲线分析：

(1) 滴定开始时曲线的变化较为平缓，随着 NaOH 的加入，曲线渐渐向上倾斜，在计量点前后发生明显的变化，以后曲线又趋于平缓。

(2) 原因分析：

滴定开始时，溶液中酸量大，当加入了 18.00mLNaOH 时，溶液 pH 才改变 1.3 个单位，所以曲线呈现较平缓的变化；

当滴定继续进行，则酸的剩余量逐渐减少，加入少量的碱能使 pH 值较快升高，曲线就呈现逐渐向上倾斜；

当滴定接近计量点时，如加入 19.98mLNaOH ，溶液中 HCl 已极少（只有 0.02mL ），此时溶液 pH 为 4.30，尔后再加入 0.04mLNaOH ，除中和了剩余 HCl 外尚过量 0.02mL ，溶液的 pH 值急剧升到 9.70，增加了 5.4 个单位，此时即为滴定突跃。

计量点后继续加入 NaOH ，溶液 pH 值改变渐渐变小，于是曲线呈现较为平坦。

3、突跃范围

化学计量点前后 $\pm 0.1\%$ 相对误差范围内溶液的 pH 的变化范围。

滴定突跃的大小与溶液的浓度有关。浓度愈大，滴定突跃也愈大。P52 图 3-5。

如浓度为 1.000mol/L ，则滴定突跃为 3.30-10.70；

如浓度为 0.01000mol/L ，则滴定突跃为 5.30-8.70。

4、指示剂选择

(1) 滴定曲线突跃范围和指示剂变色范围重合或部分重合。

(2) 变色敏锐。

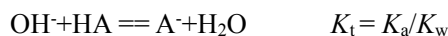
可以用酚酞、甲基红和甲基橙（滴至黄色）。

二、强酸滴定强碱

滴定曲线与上述曲线方向相反，互相对称；滴定突跃由 $\text{pH}=9.70$ 降到 $\text{pH}=4.30$ ，可选择酚酞和甲基红为指示剂。

三、强碱滴定弱酸

1、滴定反应：



此时的 K_t 值较前述为小，故反应的完全程度要低一些。

以 NaOH 溶液滴定 HAc 为例。

设 HAc 的浓度 c_0 为 0.1000 mol/L，体积 V_0 (20.00 mL)；

NaOH 的浓度 $c=0.1000$ mol/L，滴定加入的体积为 V (mL)。

(1) 滴定之前： ($V=0$)

溶液中的 H^+ 主要来自 HAc 的解离。

因为 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, $cK_a > 20K_w$, $c/K_a > 400$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c_0 K_a} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = 2.89$$

(2) 滴定开始至化学计量点之前： ($V < V_0$)

因为 NaOH 的滴入，溶液为 HAc 及其共轭碱 Ac^- 组成的缓冲溶液。按最简式计算 pH

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$$

$$c_{\text{Ac}^-} = \frac{cV}{V_0 + V}, c_{\text{HAc}} = \frac{c_0 V_0 - cV}{V_0 + V}$$

代入，得

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{V}{V_0 - V}$$

加入 $V=10.00$ mL, $\text{pH}=4.70$

加入 $V=18.00$ mL, $\text{pH}=5.70$

加入 $V=19.80$ mL, $\text{pH}=6.74$

加入 $V=19.98$ mL, $\text{pH}=7.74$

(3) 化学计量点： ($V=V_0$)

NaOH 和 HAc 定量反应全部生成 NaAc，又因溶液的体积增大 1 倍，故 $c_{\text{Ac}^-} = 0.050 \text{ mol/L}$ ，

此时溶液的碱度主要由 Ac^- 的解离所决定。

$$K_b = K_w / K_a = 5.6 \times 10^{-10}, cK_b \gg 20K_w, c/K_b \gg 400$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c_{\text{Ac}^-} K_b} = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH}=5.28 \quad \text{pH}=8.72$$

(4) 化学计量点后: ($V > V_0$)

溶液由 OH^- 和 Ac^- 组成, 即为强碱与弱碱的混合溶液。由于 NaOH 过量, Ac^- 的解离受到抑制, 溶液的碱度主要由过量 NaOH 决定。

$$[\text{OH}^-] = \frac{V - V_0}{V_0 + V} \cdot c_{\text{NaOH}}$$

加入 $V=20.02\text{mL}$, $[\text{OH}^-]=0.00005$, $\text{pOH}=4.30$, $\text{pH}=9.70$ 。

2、滴定曲线分析 (p54 图 3-6)

(1) 起点高。

由于 HAc 是一种弱酸, 在溶液中只是部分解离, 滴定前溶液 $[\text{H}^+]$ 较低, 即 pH 值较大, 所以滴定曲线起点就高。

(2) 开始滴定至计量点前的变化为快---慢----快。(倾斜---平坦---倾斜)

滴定刚开始, 生成少量的 NaAc , 由于 Ac^- 的同离子效应, 使 HAc 的解离更难, $[\text{H}^+]$ 明显降低, pH 值增大较快; 随着 NaOH 不断加入, NaAc 的量渐多, 它与剩余的 HAc 组成缓冲体系, 抗碱的能力较强, 于是 pH 值增大较慢; 随着溶液中剩下的 HAc 很少, 溶液的缓冲能力明显减弱, pH 值的增大变快。

(3) 计量点附近变化极快, 但滴定突跃较短。

由于计量点附近, 所剩 HAc 已极少, 溶液已失去缓冲作用, 加入一滴 NaOH 溶液, 使溶液 pH 值发生突变, 从 7.74 升到 9.70, 只增加约 2 个单位, 所以曲线几乎是直线的这一段较短, 比起强碱滴定强酸的滴定突跃要小好多。

(4) 计量点时溶液是碱性而不是中性。

计量点时溶液的组成是 NaAc , 它是一种弱碱, 所以溶液呈碱性。

(5) 计量点后的变化同强碱滴定强酸相同。

3、滴定突跃范围

7.74---9.70, 说明强碱与弱酸反应的完全程度较低。

影响滴定突跃的因素: 解离常数 K_a 和一元弱酸的浓度 c 。

4、指示剂的选择

碱性范围变色的指示剂, 如酚酞、百里酚酞等。

四、强酸滴定弱碱

以 HCl 滴定 NH₃ 溶液。

滴定曲线 (p55 图 3-7) 与上述相似, pH 的变化方向相反。由于反应的产物是 NH₄⁺, 故计量点时溶液呈酸性 (pH=5.28), 滴定突跃为 6.30---4.30。

指示剂可选择甲基红与甲基橙。

五、直接准确滴定一元弱酸碱的可行性判据

1、影响滴定突跃的因素:

(1) 滴定反应的完全程度是能否准确滴定的首要条件。当浓度一定时, 酸碱滴定反应常数 K 愈大, 表明该反应进行得越完全, 滴定突跃范围亦愈大。滴定一元弱酸时, 其滴定常数 $K_t = K_a/K_w$ 。当一元弱酸的浓度一定时, 其 K_a 越小, K_t 也越小, 滴定突跃范围也越小。

(2) 解离常数为 K 的某一元弱酸, 滴定突跃随其浓度 c 的增大而变大, 且浓度主要影响计量点和计量点之后的曲线部分。(因为滴定开始后溶液是缓冲溶液, pH 只与加入的滴定剂的体积有关。)

2、直接准确滴定一元弱酸的可行性判据: (指示剂指示终点)

$$c_{SP} K_a \geq 10^{-8} \quad (\Delta pH = \pm 0.2, E \leq 0.1\%)$$

公式中 c_{SP} 是按计量点的体积计算时被滴定物质的分析浓度。

3、直接准确滴定一元弱碱的可行性判据

$$c_{SP} K_b \geq 10^{-8} \quad (\Delta pH = \pm 0.2, E \leq 0.1\%)$$

例: 0.1000mol/L 的 KHP, 能否用等浓度的滴定剂直接准确进行滴定? 若能滴定, 应选择什么标准溶液和指示剂?

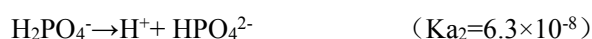
KHP 为两性物质, 作为酸时能被准确滴定, 选择强碱。

计量点时为弱碱, 按照弱碱的计算公式可得 pH=9.05, 故选用酚酞为指示剂。

第四节 多元酸碱的滴定

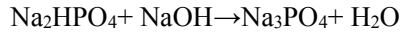
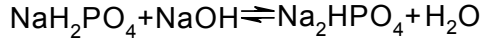
一、多元酸的滴定

例: 0.1000mol/L NaOH 滴定 20.00mL 0.1000mol/L H₃PO₄



中和多元酸也和多元酸的解离一样, 是分步进行的, 即:

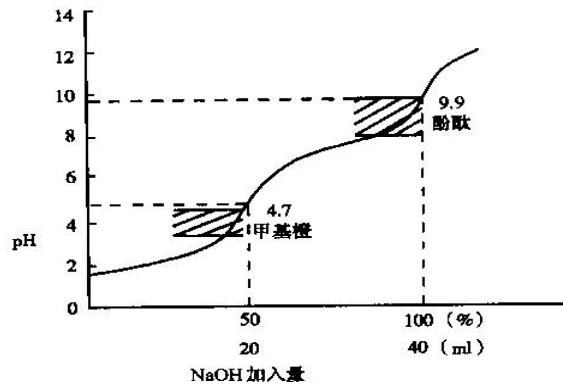




判断多元酸各级解离的 H^+ 能否被准确滴定的依据与一元弱酸相同，即 $c_a K_a \geq 10^{-8}$ 。

判断相邻两级解离的 H^+ 能否被分步滴定的依据是 $K_{a_i}/K_{a_{i+1}} \geq 10^4$ 。

例如：磷酸的 $cK_{a1} > 10^{-8}$ ， $cK_{a2} \approx 10^{-8}$ ，即第一级，第二级解离的 H^+ 能与碱发生定量关系，又因为 $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$ ，第一、二级解离的 H^+ 可以被分步滴定，即在第一化学计量点和第二化学计量点时会分别出现两个 pH 突跃。虽然 $K_{a2}/K_{a3} \geq 10^4$ ，但因 $K_{a3} < 10^{-8}$ ，达不到 $c_a K_a \geq 10^{-8}$ 的要求，故第三级解离的 H^+ 不能被直接准确地定。所以，在 NaOH 滴定 H_3PO_4 的曲线上只有两个滴定突跃，如下图所示。



对于多元酸的滴定曲线的计算，只计算计量点时溶液的 pH，选用在此 pH 附近变色的指示剂指示滴定终点。

第一计量点时为 NaH_2PO_4 （两性物质）溶液：

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \Rightarrow \text{PH} = 4.66$$

可选甲基红，甲基橙和溴甲酚绿-甲基红混合指示剂。

第二计量点时为 Na_2HPO_4 （两性物质）溶液：

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} K_{a3}} \Rightarrow \text{PH} = 9.94$$

可选用酚酞和百里酚酞作指示剂。

判断多元酸各级 H^+ 能否被准确滴定和分步滴定，原则：

- (1) 由 $cK_a \geq 10^{-8}$ ，判断多元酸各级解离的 H^+ 能否被准确滴定；
- (2) 由 $K_{a_i}/K_{a_{i+1}} \geq 10^4$ ，判断相邻两级解离的 H^+ 能否被分步滴定。

二、多元碱的滴定

原则：

由 $cK_b \geq 10^{-8}$ ，判断多元碱各级解离的 OH^- 能否被准确滴定；

由 $Kb_i/Kb_{i+1} \geq 10^4$ ，判断相邻两级解离的 OH^- 能否被分步滴定。

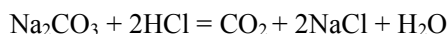
第五节 酸碱标准溶液的配制和标定

最常用的酸碱标准溶液也就是 HCl 和 NaOH 溶液。浓盐酸因含有杂质而且易挥发，氢氧化钠因易吸收空气中水分和 CO_2 ，因此它们均非基准物质，因而不能直接配制成标准溶液，它们溶液的准确浓度需要先配制成近似浓度的溶液，然后用其它基准物质进行标定。常用于标定酸溶液的基准物质有：碳酸钠 (Na_2CO_3) 或硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)；常用于标定碱溶液的基准物质有：邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)。

一、酸标准溶液的配制和标定

1、无水 Na_2CO_3

用碳酸钠 (Na_2CO_3) 标定 HCl 溶液反应方程式如下：



由反应式可知， 1mol HCl 正好与 $1\text{mol } (1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)$ 完全反应。由于生成的 H_2CO_3 是弱酸，在室温下，其饱和溶液浓度约为 $0.04\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，等量点时 pH 值约为 4，故可选用甲基红作指示剂。

用待标定 HCl 溶液滴定，至溶液由绿色→紫红色，煮沸 2 分钟（原因：反应生成碳酸，其过饱和和部分分解逸出，形成了 H_2CO_3 的饱和溶液，使计量点附近的酸度改变较小，导致指示剂颜色变化不敏锐，因此，在接近终点时，煮沸约 2 分钟，并摇动以出去大部分的 CO_2 ），冷却至室温，继续滴定至暗紫色（滴定终点）。记录消耗的 HCl 的体积。

计算： $c_{\text{HCl}} = 2m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / (M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{HCl}})$

2、硼砂

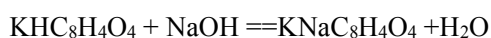
二、碱标准溶液的配制和标定

1、配制

取 5.6 mL 澄清饱和的 NaOH 溶液，加新煮沸过的冷纯化水配置成 1000 mL，摇匀即得。

2、标定

取基准物质邻苯二甲酸氢钾 KHP 约 0.6g，加新煮沸过的冷纯化水 50 mL，振摇，使其尽量溶解，加指示酚酞 2 滴，用待标定 NaOH 溶液滴定，在接近终点时应使 KHP 完全溶解，滴定终点颜色粉红色，记录消耗的 NaOH 的体积。



计算： $c_{\text{NaOH}} = m_{\text{KHP}} / (M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{NaOH}})$

第六节 酸碱滴定法的应用

一、直接法

凡 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的酸性物质和 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的碱性物质都可用碱和酸标准溶液直接滴定。

1、阿司匹林的测定

标准溶液：NaOH 标准溶液

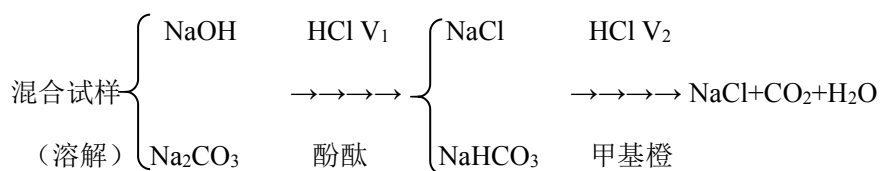
指示剂：酚酞（无色→红色）

滴定介质：中性乙醇溶液，将阿司匹林溶解在中性乙醇溶液中

计算： $WC_9H_8O_4 = (c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot MC_9H_8O_4) / ms$

2、混合碱的测定：NaOH 与 Na_2CO_3 的混合物

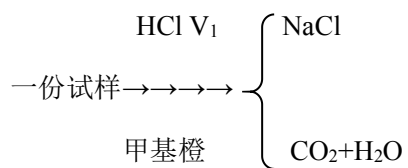
(1) 双指示剂法：



Na_2CO_3 消耗 HCl 体积为： $2V_2$

$$\begin{cases} W_{NaOH} = c_{HCl} \cdot (V_1 - V_2) \cdot M_{NaOH} / ms \\ W_{Na_2CO_3} = 1/2 \cdot c_{HCl} \cdot 2V_2 \cdot M_{Na_2CO_3} / ms \end{cases}$$

(2) 氯化钡法：



过量 $BaCl_2$ HCl V_2

另一份试样 $\xrightarrow{\text{BaCO}_3 \downarrow} NaOH \xrightarrow{\text{酚酞}} NaCl$

$BaCO_3 \downarrow$ 酚酞

$$\begin{cases} W_{NaOH} = c_{HCl} \cdot V_2 \cdot M_{NaOH} / ms \\ W_{Na_2CO_3} = 1/2 \cdot c_{HCl} \cdot (V_1 - V_2) \cdot M_{Na_2CO_3} / ms \end{cases}$$

二、间接法

1、硼酸的测定： $cK_a < 10^{-8}$ ，不能直接测定。

测定方法：先与甘露醇或甘油等多元醇形成配酸， $PKa=4.26$

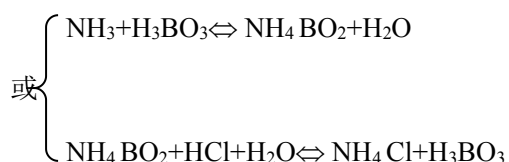
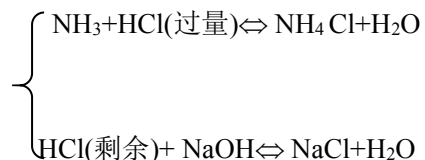
解离出 H^+ ，用 $NaOH$ 标准溶液直接滴定。

$$W_{H_3BO_3} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_{H_3BO_3} / ms$$

2、铵盐中氮的测定： NH_4^+ ($Ka=5.7 \times 10^{-10}$), $cKa < 10^{-8}$ ，不能直接用 $NaOH$ 滴定。

测定方法：

(1) 蒸馏法： $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 \uparrow + H_2O$



$$W = c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot M_N / ms$$

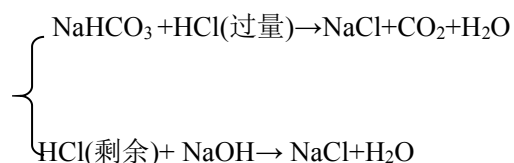
(2) 甲醛法：铵盐与甲醛反应生成六甲基四胺离子，同时释放出 H^+ ：



后用 $NaOH$ 标准溶液滴定，酚酞为指示剂。

$$W_N = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_N / ms$$

3、血浆 CO_2 结合力的测定：



$$W_{CO_2} = (c_{HCl} \cdot V_{HCl} - c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) \cdot M_{CO_2} / V_{\text{样品}}$$

教案编号	05	
授课题目	第五章 配位滴定法	
授课学时	10 课时	
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 (<input type="checkbox"/>) ; 见习 (<input type="checkbox"/>) ; 实训 (<input type="checkbox"/>) ; 其它 (<input type="checkbox"/>)	
教学目标	<p>1、掌握乙二胺四乙酸 (简称 EDTA) 的性质, 它与金属离子形成的配合物的特点。</p> <p>2、掌握 EDTA 与金属离子的主反应, 主要的副反应和副反应系数的计算方法, 条件稳定常数的计算方法。</p> <p>3、掌握配位滴定法的基本原理。</p> <p>4、了解金属指示剂的作用原理。</p> <p>5、掌握提高配位滴定选择性的方法原理。</p>	
教学重点	<p>1、EDTA 与金属离子的主反应, 主要的副反应和副反应系数的计算方法, 条件稳定常数的计算方法。</p> <p>2、配位滴定法的基本原理。</p> <p>3、金属指示剂的作用原理。</p> <p>4、提高配位滴定选择性的方法原理。</p>	
教学难点	<p>1、EDTA 与金属离子的主反应, 主要的副反应和副反应系数的计算方法, 条件稳定常数的计算方法。</p> <p>2、配位滴定法的基本原理。</p>	
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 示教 (<input type="checkbox"/>) ; 其它 (<input type="checkbox"/>)	
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>) ; Author ware (<input type="checkbox"/>) ; 其它 (<input type="checkbox"/>)
	无 (<input type="checkbox"/>)	
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 模型 (<input type="checkbox"/>) ; 标本 (<input type="checkbox"/>) ; 实物 (<input type="checkbox"/>) ; 音像 (<input type="checkbox"/>) ; 其它 (<input type="checkbox"/>)	
教学过程时间安排	第一节 2 课时, 第二节 2 课时, 第三节 2 课时, 第四节 2 课时, 第五、六、七节 2 课时	
思考题	第五章思考与练习	
作 业	第五章思考与练习四、计算题: 第 4 题, 第 6 题	
思政元素	<p>1. 配位滴定法涉及主反应与副反应的平衡, 以及酸度、掩蔽剂等对反应的影响。这些可以类比为社会发展的动态平衡, 要实现目标, 需要综合考虑内外部因素, 消除阻力, 推动进步。</p> <p>2. 配位滴定法中蕴含着丰富的辩证关系, 如普遍性与特殊性 (如 EDTA 与金属离子的配合能力)、原因与结果 (如指示剂的封闭与僵化现象) 等。通过这些知识点, 引导学生树立辩证唯物主义的世界观。</p> <p>3. 通过实际案例, 如测定鸡蛋壳中的钙镁含量, 可以让学生了解化学知识在解决实际问题中的重要性。</p>	
教学后记		

第五章 配位滴定法

第一节 概述

1、定义

配位滴定法 (coordinative titration)，又称络合滴定法：以配位反应为基础的滴定分析法。

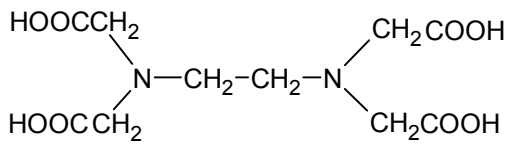
2、作为配位滴定的反应必须符合的条件

- (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。

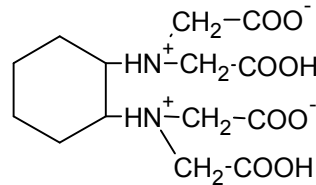
3、配位剂种类

无机配位剂：形成分级络合物，简单、不稳定

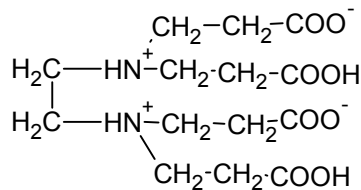
有机配位剂：形成低配位比的螯合物，复杂而稳定，例如：氨羧配体，其结构式如下：



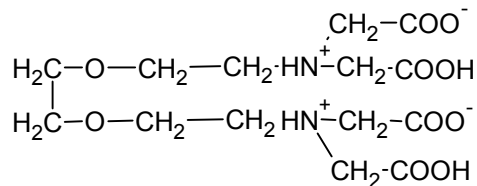
乙二胺四乙酸 (EDTA)



环己烷二胺四乙酸 (CDTA or DCTA)



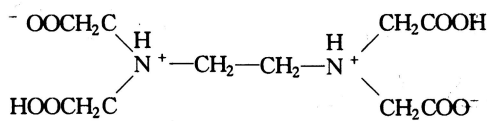
乙二胺四丙酸 (EDTP)



乙二醇二乙醚二胺四乙酸 (EGTA)

三、乙二胺四乙酸及其二钠盐

乙二胺四乙酸简称EDTA，其结构式为：



1、EDTA的性质

EDTA是一个四元酸，通常用H₄Y表示。两个羧基上的H⁺转移到氨基氮上，形成双偶极离子。当

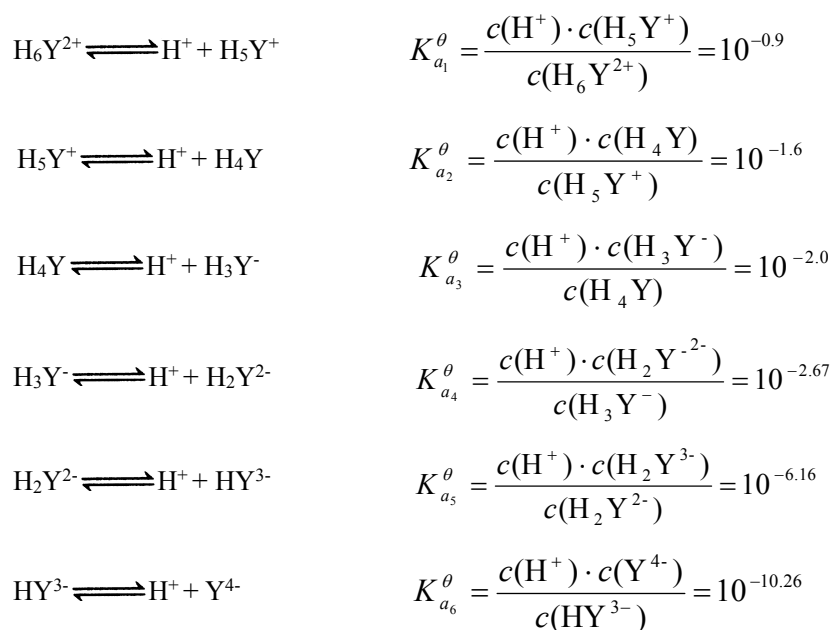
溶液的酸度较大时，两个羧酸根可以再接受两个 H^+ 。这时的EDTA就相当于六元酸，用 H_6Y^{2+} 表示。EDTA在水中的溶解度很小（0.02g/100mL水，22°C），故常用溶解度较大的二钠盐（ $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ，11.1g/100mL水，22°C）作为配位滴定的滴定剂。

EDTA在配位滴定中有广泛的应用，基于以下几个特点：

- (1) 普遍性 由于在EDTA分子中存在六个配位原子，几乎能与所有的金属离子形成稳定的螯合物。
- (2) 组成恒定 在与大多数金属离子形成螯合物时，金属离子与EDTA以1：1配位。
- (3) 可溶性 EDTA与金属离子形成的螯合物易溶于水。
- (4) 稳定性高 EDTA与金属离子形成的螯合物很稳定，稳定常数都较大。
- (5) 配合物的颜色 与无色金属离子形成的配合物也是无色的；而与有色金属离子形成配合物的颜色一般加深。

2、EDTA的解离平衡

在酸度很高的水溶液中，EDTA有六级解离平衡：



从以上解离方程式可以看出，EDTA在水溶液中存在着 H_6Y^{2+} 、 H_5Y^+ 、 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 、和 Y^{4-} 七种型体，各种型体的浓度随溶液中pH值的变化而变化。它们的分布系数与溶液pH的关系如图4-1所示。由图可见，在 $pH < 0.90$ 的强酸性溶液中，EDTA主要以 H_6Y^{2+} 型式存在，在 pH 为0.97~1.60的溶液中，主要以型式 H_5Y^+ 存在；在 pH 为1.60~2.00溶液中，主要以 H_4Y 型式存在，在 pH 为2.00~2.67的溶液中，主要以 H_3Y^- 型式存在，在 pH 为2.67~6.16的溶液中，主要以 H_2Y^{2-} 型式存在，在 pH 为6.16~10.26的溶液中，主要以 HY^{3-} 型式存在，在 $pH \geq 12$ 的溶液中，才主要以 Y^{4-} 型式存在。

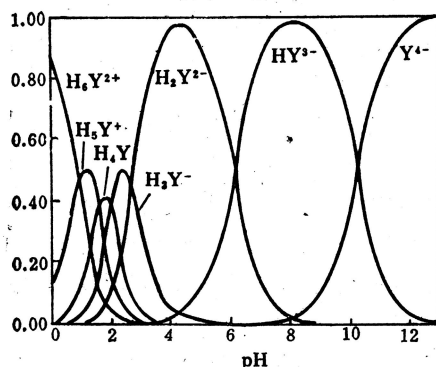


图 4-1 EDTA各种型式的分布系数与溶液pH的关系

四、EDTA 与金属离子的配合物

由于多数金属离子的配位数不超过 6，所以 EDTA 与大多数金属离子可形成 1: 1 型的配合物，只有极少数金属离子，如锆和钼等例外。

EDTA 与金属离子配位形成具有五元环结构稳定的配合物，这种具有环形（五元环，六元环）结构的配合物称为螯合物。很多螯合物具有鲜明的颜色。

EDTA 与绝大多数金属离子形成的螯合物具有的特点：

- 1、计量关系简单，一般不存在逐级配位现象。
- 2、配合物十分稳定，且水溶性极好，使配位滴定可以在水溶液中进行。

第二节 配位解离平衡及影响因素

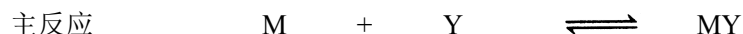
一、EDTA 与金属离子的主反应及配合物的稳定常数

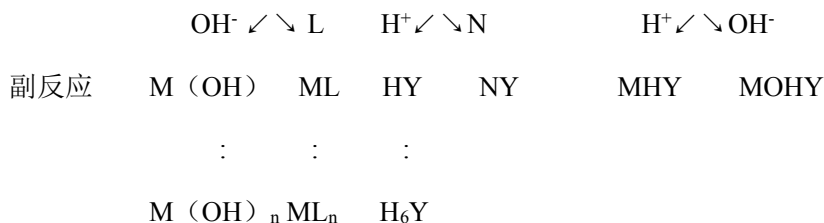
金属离子与 EDTA 配合物的稳定性随金属离子的不同而差别较大。碱金属离子的配合物最不稳定， $\lg K_{MY}$ 在 2-3；二价及过渡金属离子，稀土元素及 Al^{3+} 配合物 $\lg K_{MY}$ 在 15-19；三价、四价金属和 Hg^{2+} 的配合物， $\lg K_{MY} > 20$

这些配合物稳定性的差别，主要取决于金属离子本身的离子电荷数、离子半径和电子层结构。离子电荷数越高，离子半径越大，电子层结构越复杂，配合物的稳定常数越大。此外，溶液的酸度，温度和其它配体的存在等外界条件的变化也影响配合物的稳定性。

二、副反应及副反应系数

以 EDTA 作为滴定剂，在测定金属离子的反应中，由于大多数金属离子与其生成的配合物具有较大的稳定常数，因此反应可以定量完成。但在实际反应中，不同的滴定条件下，除了被测金属离子与 EDTA 的主反应外，还存在许多副反应，使形成的配合物不稳定，它们之间的平衡关系可用下式表示：





在一般情况下，如果体系中没有干扰离子，且没有其它配位剂，则影响主反应的因素主要是EDTA的酸效应及金属离子的水解；若存在其它配位剂，则除了考虑金属离子的水解，还应考虑金属离子的辅助配位效应。

1、EDTA酸效应及酸效应系数

在EDTA的多种形态中，只有 Y^{4-} 可以与金属离子进行配位。由EDTA各种型式的分布系数与溶液pH的关系图可知，随着酸度的增加， Y^{4-} 的分布系数减小。这种由于 H^+ 的存在使EDTA参加主反应的能力下降的现象称为酸效应。

酸效应的大小用酸效应系数 $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 来衡量，它是指未参加配位反应的EDTA各种存在型体的总浓度 $c(\text{Y}')$ 与能直接参与主反应的 Y^{4-} 的平衡浓度 $c(\text{Y}^{4-})$ 之比，即酸效应系数只与溶液的酸度有关，溶液的酸度越高， $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 就越大， Y^{4-} 的浓度越小。

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{Y}(\text{H})} &= \frac{c(\text{Y}')}{c(\text{Y}^{4-})} = \frac{c(\text{Y}^{4-}) + c(\text{HY}^{3-}) + c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) + \dots + c(\text{H}_6\text{Y}^{2+})}{c(\text{Y}^{4-})} \\
 &= 1 + \frac{c(\text{HY}^{3-})}{c(\text{Y}^{4-})} + \frac{c(\text{H}_2\text{Y}^{2-})}{c(\text{Y}^{4-})} + \dots + \frac{c(\text{H}_6\text{Y}^{2+})}{c(\text{Y}^{4-})} \\
 &= 1 + \frac{c(\text{H}^+)}{K_{a_6}^\theta} + \frac{c(\text{H}^+)^2}{K_{a_6}^\theta K_{a_5}^\theta} + \dots + \frac{c(\text{H}^+)^6}{K_{a_6}^\theta K_{a_5}^\theta \dots K_{a_1}^\theta}
 \end{aligned}$$

2、金属离子的配位效应及配位效应系数

(1) 金属离子的辅助配位效应

如果滴定体系中存在其它的配位剂(L)，由于其它配位剂L与金属离子的配位反应而使金属离子参加主反应能力降低，这种现象叫金属离子的辅助配位效应(complex effect)。辅助配位效应的大小用配位效应系数 $\alpha_{\text{M}(\text{L})}$ 来表示，它是指未与滴定剂 Y^{4-} 配位的金属离子M的各种存在型体的总浓度 $c(\text{M}')$ 与游离金属离子浓度 $c(\text{M})$ 之比，即

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{M}(\text{L})} &= \frac{c(\text{M}')}{c(\text{M})} \\
 &= \frac{c(\text{M}) + c(\text{ML}_1) + c(\text{ML}_2) + \dots + c(\text{ML}_n)}{c(\text{M})} \\
 &= 1 + \frac{c(\text{ML}_1)}{c(\text{M})} + \frac{c(\text{ML}_2)}{c(\text{M})} + \dots + \frac{c(\text{ML}_n)}{c(\text{M})} \\
 &= 1 + c(\text{L})\beta_1 + c^2(\text{L})\beta_2 + \dots + c^n(\text{L})\beta_n
 \end{aligned}$$

(2) 金属离子的羟合效应系数

当不存在其它配位剂时，在低酸度的情况下， OH^- 也可以看作一种配位剂，能和金属离子形成

一系列羟基配合物，使金属离子参加主反应能力降低，这种现象叫金属离子的羟合配位效应，其大小用羟合效应系数（ $\alpha_{M(OH)}$ ）表示为：

$$\begin{aligned}\alpha_{M(OH)} &= \frac{c(M')}{c(M)} \\ &= \frac{c(M) + c\{M(OH)_1\} + c\{M(OH)_2\} + \dots + c\{M(OH)_n\}}{c(M)} \\ &= 1 + c(OH)\beta_1 + c^2(OH)\beta_2 + \dots + c^n(OH)\beta_n\end{aligned}$$

一些金属离子在不同pH的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值见附录VIII。显然， $\alpha_{M(OH)}$ 与溶液的pH值有关，pH值越大，金属离子发生水解的程度越大，越不利于主反应的进行。

综合以上两种情况，金属离子总的副反应系数可表示为：

$$\alpha_M = \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(OH)} - 1$$

三、条件稳定常数

EDTA与金属离子形成配离子的稳定性用绝对稳定常数来衡量。但在实际反应中，由于EDTA或金属离子可能存在一定的副反应，所以配合物的平衡常数 K_{MY}^θ 不能真实反映主反应进行的程度。应该用未与滴定剂 Y^{4-} 配位的金属离子M的各种存在形体的总浓度 $c(M')$ 来代替 $c(M)$ ，用未参与配位反应的EDTA各种存在型体的总浓度 $c(Y')$ 代替 $c(Y)$ ，这样配合物的稳定性可表示为：

$$K_{MY}^{\theta'} = \frac{c(MY)}{c(M')c(Y')} = \frac{c(MY)}{\alpha_{M(L)}c(M) \cdot \alpha_{Y(H)}c(Y)} = \frac{K_{MY}^\theta}{\alpha_{M(L)}\alpha_{Y(H)}}$$

即
$$\lg K_{MY}^{\theta'} = \lg K_{MY}^\theta - \lg \alpha_{M(L)} - \lg \alpha_{Y(H)}$$

$K_{MY}^{\theta'}$ 称为配合物的条件稳定常数（conditional stability constant），它反映了实际反应中配合物的稳定性。

例1 计算在pH=1.0和pH=5.0时，PbY的条件稳定常数

解：已知 $\lg K_{MY}^\theta = 18.04$

查表可知，pH = 1.0 时， $\lg \alpha_{Y(H)} = 18.01$ ，

所以 $\lg K_{MY}^{\theta'} = \lg K_{MY}^\theta - \lg \alpha_{Y(H)} = 18.04 - 18.01 = 0.03$

pH = 5.0 时， $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$ ，

所以 $\lg K_{MY}^{\theta'} = \lg K_{MY}^\theta - \lg \alpha_{Y(H)} = 18.01 - 6.45 = 11.59$

例2 计算pH=11.0， $[NH_3]=0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时ZnY的条件稳定常数。若溶液中 Zn^{2+} 的总浓度为 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，计算游离的 Zn^{2+} 的浓度？

解：查表可知， Zn^{2+} 和 $[NH_3]$ 形成各级配离子的稳定常数分别为： $\beta_1 \sim \beta_4$ 分别为： $10^{2.27}$ 、 $10^{4.81}$ 、 $10^{7.31}$ 、 $10^{9.46}$ 。所以 Zn^{2+} 的副反应系数为：

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} &= 1 + c(\text{NH}_3)\beta_1 + c^2(\text{NH}_3)\beta_2 + c^3(\text{NH}_3)\beta_3 + c^4(\text{NH}_3)\beta_4 \\ &= 1 + 10^{-1.0} \times 10^{2.37} + 10^{-2.0} \times 10^{4.81} + 10^{-3.0} \times 10^{7.31} + 10^{-4.0} \times 10^{9.46} = 10^{5.49}\end{aligned}$$

当pH=11.0时, Zn^{2+} 有羟合效应: $\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} = 10^{5.4}$

所以: $\alpha_{\text{Zn}} = 10^{5.49} + 10^{5.4} - 1 = 10^{5.7}$

$$\lg K_{MY}^{\theta'} = \lg K_{MY}^{\theta} - \lg \alpha_{(\text{Zn})} - \lg \alpha_{Y(\text{H})} = 16.50 - 5.7 - 0.07 = 10.73$$

$$\text{游离的Zn}^{2+}\text{的浓度: } \text{Zn}^{2+} = \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}} = \frac{0.02}{10^{5.7}} = 3.99 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

第三节 配位滴定法原理

一、滴定曲线

在酸碱滴定反应中, 化学计量点附近溶液中pH值会发生突变。而在配位滴定中, 随着滴定剂EDTA的不断加入, 在化学计量点附近, 溶液中金属离子M的浓度发生急剧变化。如果以pM为纵坐标, 以加入标准溶液EDTA的量 $c(Y)$ 为横坐标作图, 则可得到与酸碱滴定曲线相类似的配位滴定曲线。

现以EDTA溶液滴定 Ca^{2+} 溶液为例, 讨论滴定过程中金属离子浓度的变化情况。已知 $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V(\text{Ca}^{2+}) = 20.00 \text{ mL}$, $c(Y) = 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=10, 体系中不存在其它的配位剂。

查表可知, $\lg K_{MY(\text{CaY})}^{\theta} = 10.7$, $\lg \alpha_{Y(\text{H})} = 0.45$

所以, $\lg K_{\text{CaY}}^{\theta'} = \lg K_{\text{CaY}}^{\theta} - \lg \alpha_{Y(\text{H})} = 10.7 - 0.45 = 10.25$

即 $K_{\text{CaY}}^{\theta'} = 1.8 \times 10^{10}$

1、滴定前

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pCa} = 2.0$$

2、滴定开始至化学计量点前

近似地以剩余 Ca^{2+} 浓度来计算pCa。

加入乙二胺四乙酸标准溶液18.00mL (即被滴定90.00%) 时,

$$\begin{aligned}c(\text{Ca}^{2+}) &= 0.01000 \times \frac{2.00}{20.00 + 18.00} = 5.3 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \\ \text{pCa} &= 3.3\end{aligned}$$

加入乙二胺四乙酸标准溶液19.98mL (即被滴定99.9%) 时,

$$\begin{aligned}c(\text{Ca}^{2+}) &= 0.01000 \times \frac{20.00 - 19.98}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pCa} &= 5.3\end{aligned}$$

3、化学计量点时

由于CaY配合物比较稳定, 所以在化学计量点时, Ca^{2+} 与加入的标准溶液几乎全部配位成CaY配合物。即

$$c(\text{CaY}) = 0.01000 \times \frac{20.00}{20.00 + 20.00} = 5.0 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

化学计量点时 $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Y})$ ，所以，

$$K_{\text{CaY}}^{\theta} = \frac{c(\text{CaY})}{c(\text{Ca}) \cdot c(\text{Y})} = \frac{c(\text{CaY})}{c^2(\text{Ca}^{2+})}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{\frac{c(\text{CaY})}{K_{\text{CaY}}^{\theta}}} = \sqrt{\frac{0.005000}{1.8 \times 10^{10}}} = 5.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pCa} = 6.27$$

4、化学计量点后

当加入的滴定剂为22.02mL时，EDTA过量0.02 mL，其浓度为：

$$c(\text{Y}) = 0.01000 \times \frac{20.02 - 20.00}{20.02 + 20.00} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

同时，可近似认为 $c(\text{CaY}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{所以， } c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{CaY})}{K_{\text{CaY}}^{\theta'} \cdot c(\text{Y})} = \frac{5.0 \times 10^{-3}}{1.8 \times 10^{10} \times 5.0 \times 10^{-6}} = 5.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pCa} = 7.3$$

以 pCa 为纵坐标，加入 EDTA 标准溶液的百分数（或体积）为横坐标作图，即得到用 EDTA 标准溶液滴定 Ca^{2+} 的滴定曲线。同理得到不同 pH 条件下的滴定曲线，如图 4-2 所示。在化学计量点前的 Ca^{2+} 浓度与酸效应无关，因此多条曲线重合在一起。化学计量点和化学计量点后均以条件稳定常数为依据，不同的曲线源于不同 pH 条件下的 $K_{\text{MY}}^{\theta'}$ 。条件一定时，MY 配合物的条件稳定常数越大，滴定曲线上的突跃范围也越大（见图 4-3）。

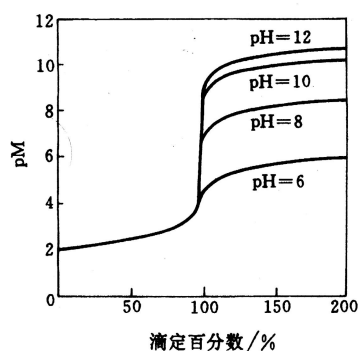


图 4-2 EDTA 滴定 Ca^{2+} 的滴定曲线

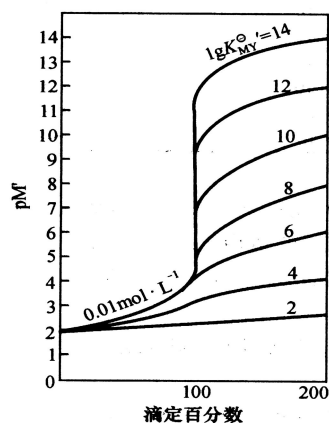


图 4-3 $\lg K_{MY}^{\theta'}$ 对滴定曲线的影响

决定 $\lg K_{MY}^{\theta'}$ 大小的因素，首先是其绝对稳定常数 $\lg K_{MY}^{\theta}$ 。还有溶液的酸度，其他配位剂的配位作用等也有很大影响。酸效应，配位效应越大，则 $\lg K_{MY}^{\theta'}$ 值就越小。最后还应指出一点，金属离子的起始浓度大小对滴定突跃也有影响，这和酸碱滴定中酸（碱）浓度影响突跃范围相似。金属离子起始浓度越小，滴定曲线的起点越高，因而其突跃部分就越短（见图4-4），从而使滴定突跃变小。

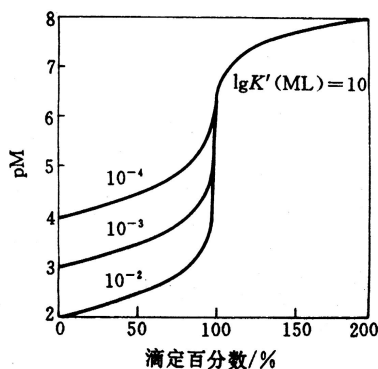


图 4-4 金属离子浓度对滴定曲线图的影响

二、准确滴定某一金属的条件

根据终点误差理论可推断，要想用 EDTA 成功滴定 M（即误差 $\leq 0.1\%$ ），则必须 $c(M) \cdot K_{MY}^{\theta'} \geq 10^6$ 。当金属离子浓度 $c(M) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，此配合物的条件稳定常数必须等于或大于 10^8 即：

$$\lg K_{MY}^{\theta'} \geq 8$$

三、配位滴定的酸度范围

1、配位滴定反应最低酸度

EDTA 参与配位反应的主要型体 Y^{4-} 的浓度随溶液中酸度的不同有很大的影响。即酸度对配位滴

定的影响非常大。根据 $\lg K_{MY}' = \lg K_{MY}^\theta - \lg \alpha_{Y(H)}$ (只考虑酸效应) 和准确滴定的条件 $\lg K_{MY}' \geq 8$, 所以当用乙二胺四乙酸滴定不同的金属离子时, 对稳定性高的配合物, 溶液酸度稍高一点也能准确地进行滴定, 但对稳定性稍差的配合物, 酸度若高于某一数值时, 就不能准确地滴定。因此, 滴定不同的金属离子, 有不同的最高酸度(最低pH值), 小于这一最低pH值, 就不能进行准确滴定。

由例1可知, 对于 Pb^{2+} 的滴定, 当 $pH = 1.0$ 时, $\lg K_{MY(PbY)}^\theta = 0.03 < 8$,

$$\text{当 } pH = 5.0 \text{ 时, } \lg K_{MY(PbY)}^\theta = 11.59 > 8$$

也就是说, $pH=1.0$ 时不能用EDTA准确滴定 Pb^{2+} , 而在 $pH=5.0$ 时可以准确滴定。

所以由 $\lg K_{MY}' = \lg K_{MY}^\theta - \lg \alpha_{Y(H)}$ 和 $\lg K_{MY}' \geq 8$ 得各种金属离子的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值:

$$\lg K_{MY}^\theta - \lg \alpha_{Y(H)} \geq 8$$

即
$$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY}^\theta - 8$$

再查表4-3, 即可查出其相应的pH值, 这个pH值即为滴定某一金属离子所允许的最低pH值。

2、EDTA酸效应曲线

若以不同的 $\lg K_{MY}^\theta$ 值对相应的最低pH值作图, 就得到酸效应曲线, 见图4-5。

酸效应曲线的作用:

从曲线上可以找出, 单独滴定某一金属离子所需的最低pH值。例如: 滴定 Fe^{3+} pH必须大于1.3, 滴定 Zn^{2+} , pH必须大于4。

判断滴定时, 金属离子之间是否存在干扰以及干扰的程度, 从而可以利用控制酸度, 达到分别滴定或连续滴定的目的。

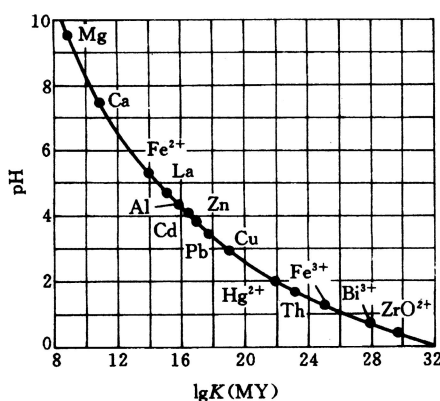
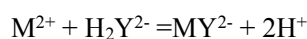


图4-5 EDTA 的酸效应曲线

在通常情况下, EDTA可以不同的形式存在于溶液中, 因此配位滴定时会不断释放出 H^+ , 例如:



这就使溶液酸度不断增高, 从而降低 K_{MY}^θ 值, 影响到反应的完全程度。因此, 配位滴定中常加入缓冲溶液控制溶液的酸度。例如, 用乙二胺四乙酸滴定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 时就要加入pH为10的 $NH_3-NH_4^+$ 缓冲溶液。

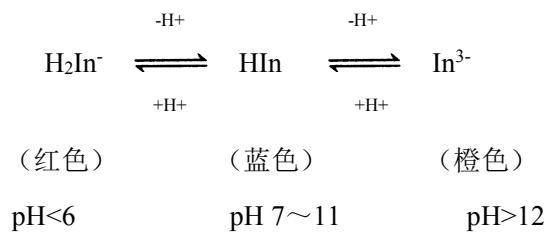
第四节 金属指示剂

一、金属指示剂的作用原理

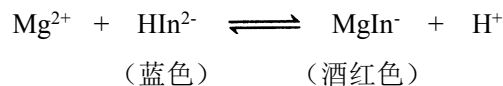
金属指示剂是一种能与金属离子形成有色配合物的一类有机配位剂，与金属离子形成的配合物与其本身颜色有显著不同，从而指示溶液中金属离子的浓度变化，确定滴定的终点。

下面以铬黑T在滴定反应中的颜色变化来说明金属指示剂的变色原理。

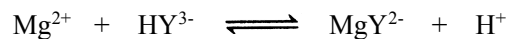
铬黑T是弱酸性偶氮染料，其化学名称是1-(1-羟基-2-萘偶氮)-6-硝基-2-萘酚-4-磺酸钠。铬黑T的钠盐为黑褐色粉末，带有金属光泽。在不同的pH值溶液中存在不同的解离平衡。当pH<6时，指示剂显红色，而它与金属离子所形成的配合物也是红色，终点无法判断；在pH值为7~11的溶液里指示剂显蓝色，与红色有极明显的色差，所以用铬黑T作指示剂应控制pH在此范围内；当pH>12时，则显橙色，与红色的色差也不够明显。实验证明，以铬黑T作指示剂，用EDTA进行直接滴定时pH值在9~10.5之间最合适。



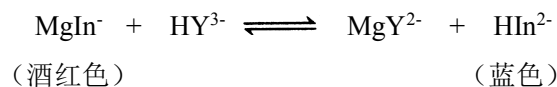
铬黑T可作Zn²⁺、Cd²⁺、Mg²⁺、Hg²⁺等离子的指示剂，它与金属离子以1:1配位。例如，以铬黑T为指示剂用EDTA滴定Mg²⁺ (pH=10时)，滴定前溶液显酒红色，



滴定开始后，Y⁴⁻先与游离的Mg²⁺配位，



在滴定终点前，溶液中一直显示MgIn⁻的酒红色，直到化学计量点时，Y⁴⁻夺取MgIn⁻中的Mg²⁺，由MgIn⁻的红色转变为HIn²⁻的蓝色，



在整个滴定过程中，颜色变化为酒红色→紫色→蓝色。

因铬黑T水溶液不稳定，很易聚合，一般与固体NaCl以1:100比例相混，配成固体混合物使用，也可配成三乙醇胺溶液使用。

二、作为金属指示剂应该具备以下条件

(1) 金属离子与指示剂形成配合物的颜色与指示剂的颜色有明显的区别，这样终点变化才明显，便于眼睛观察。

(2) 金属离子与指示剂生成的配合物应有足够的稳定性这样才能测定低浓度的金属离子。但其稳定性应小于Y⁴⁻与金属离子所生成配合物的稳定性，一般K_稳^θ值要小二个数量级，这样在接近化学计量

点时， Y^4 才能较迅速的夺取与指示剂结合的金属离子，而使指示剂游离出来，溶液显示出指示剂的颜色。

(3) 指示剂与金属离子的显色反应要灵敏、迅速、有一定的选择性。在一定条件下，只对某一种（或某几种）离子发生显色反应。

(4) 此外，指示剂与金属离子配合物应易溶于水，指示剂比较稳定，便于贮藏和使用。

三、金属指示剂在使用中应注意的问题

1、指示剂的封闭

金属指示剂在化学计量点时能从MIn配合物中释放出来，从而显示与MIn配合物不同的颜色来指示终点。在实际滴定中，如果MIn配合物的稳定性大于MY的稳定性，或存在其它干扰离子，且干扰离子N与In形成的配合物稳定性大于MY的稳定性，则在化学计量点时，Y就不能夺取MIn中的M，因而一直显示MIn的颜色，这种现象称为指示剂的封闭（blocking）。

指示剂封闭现象通常采用加入掩蔽剂或分离干扰离子的方法消除。例如在pH=10时以铬黑T为指示剂滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量时， Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 会封闭铬黑T，使终点无法确定。这时就必须将它们分离或加入少量三乙醇胺（掩蔽 Al^{3+} 、 Fe^{3+} ）和KCN（掩蔽 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} ）以消除干扰。

2、指示剂的僵化现象

在化学计量点附近，由于Y夺取MIn中的M时非常缓慢，因而指示剂的变色非常缓慢，导致终点拖长，这种现象称为指示剂的僵化。指示剂的僵化是由于有些指示剂本身或金属离子与指示剂形成的配合物在水中的溶解度太小，解决办法是加入有机溶剂或加热以增大其溶解度，从而加快反应速度，使终点变色明显。

3、指示剂的氧化变质现象

金属指示剂大多为含有双键的有色化合物，易被日光，氧化剂，空气所氧化，在水溶液中多不稳定，日久会变质。如铬黑T在Mn(IV)、Ce(IV)存在下，会很快被分解褪色。为了克服这一缺点，常配成固体混合物，加入还原性物质如抗坏血酸、羟胺等，或临用时配制。

第五节 标准溶液

一、制备近似0.05mol/L EDTA标准溶液

称取EDTA二钠19g，加水适量使溶解，加水至1000ml（浓度约为0.05 mol/L），摇匀待标定。

二、0.05mol/L EDTA滴定液的标定

取于800℃灼烧至恒重的基准氧化锌0.15g，精密称定，置于锥形瓶中，加稀盐酸3mL使溶解，加水25mL，加0.025%甲基红的乙醇溶液1滴，滴加氨试液至溶液显微黄色，加水25mL、氨-氯化铵缓冲液（pH=10.0）10mL，再加铬黑T指示剂少量，用

EDTA 滴定液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色，并将滴定的结果用空白试验校正，平行测定 3 次取平均值。

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m(\text{ZnO})}{M(\text{ZnO}) \times [V(\text{EDTA}) - V_0] \times 10^{-3}}$$

第六节 配位滴定的应用

一、滴定方式

1、直接滴定法

这种方法是将分析溶液调节至所需酸度，加入其他必要的辅助试剂及指示剂，直接用EDTA进行滴定，然后根据消耗EDTA标准溶液的体积，计算试样中被测组分的含量。这是配位滴定中最基本的方法，该方法迅速、方便，误差小。

直接滴定法应用时需满足：

- (1) 金属离子与EDTA的反应迅速，且生成的配合物 $\lg K_{MY}' \geq 8$ 。
- (2) 在滴定条件下，金属离子不水解，不生成沉淀。
- (3) 滴定有合适的指示剂。

2、返滴定法

这种方法是在试液中先加入过量的EDTA标准溶液，使待测离子完全与EDTA反应，过量的EDTA用另一种金属离子的标准溶液滴定。

该方法适用以下情况：

- (1) 当被测离子与EDTA反应缓慢。
- (2) 被测离子在滴定的pH值下会发生水解。
- (3) 被测离子对指示剂有封闭作用，又找不到合适的指示剂时。

另外，应用该方法时需注意，在用另一种金属离子的标准溶液滴定过量的EDTA时，生成的配离子稳定性不能大于EDTA与被测离子形成的配离子的稳定性，否则会发生配离子的转化而置换出待测金属离子。

例如，用EDTA滴定 Al^{3+} 时，由于存在以下问题：(1) Al^{3+} 与 Y^{4-} 配位缓慢；(2) 在酸度较低时， Al^{3+} 发生水解，使之与EDTA配位更慢；(3) Al^{3+} 又封闭指示剂，因此不能用直接法滴定。

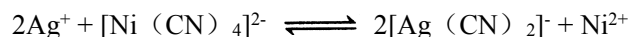
返滴定法测定 Al^{3+} 时，先将过量的EDTA标准溶液加到酸性 Al^{3+} 溶液中，调节pH=3.5，煮沸溶液。此时酸度较高，又有过量EDTA存在， Al^{3+} 不会水解，煮沸又加速 Al^{3+} 与 Y^{4-} 的配位反应。然后冷却溶液，并调节pH值为5~6，以保证配位反应定量进行。再加入二甲酚橙指示剂。过量的EDTA用 Zn^{2+} 标准溶液进行返滴定至终点。从标准溶液消耗的净值，求出被测离子的含量。

3、置换滴定法

这种方法适用于测定一些与EDTA生成配合物不稳定的金属离子含量的测定，也适用于混合离子中某一金属离子的含量测定。

例如1: Ag^+ 与 Y^{4-} 的配合物稳定性较小，不能用EDTA直接滴定 Ag^+ 。

方法：加过量的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 于含 Ag^+ 的试液中，则发生如下置换反应：



此反应进行得很完全，置换出的 Ni^{2+} 可用EDTA滴定。

例如2: 测定锡青铜中（含Sn、Cu、Zn、Pb）Sn的含量

方法：将试样溶解后，加入过量的EDTA标准溶液，使所有的金属离子与EDTA完全反应。过量的EDTA在 $\text{pH}=5\sim 6$ 时，以二甲酚橙为指示剂，用 Zn^{2+} 标准溶液进行滴定。然后在溶液中加入 NH_4F ，此时 F^- 离子有选择置换出SnY中的EDTA，再用 Zn^{2+} 标准溶液滴定置换出的EDTA，即可求得Sn的含量。

4、间接滴定法

这种方法是在待测液中加入一定量过量沉淀剂，使待测离子生成沉淀，过量的沉淀用EDTA来滴定。该方法适用于测定一些不能与EDTA形成稳定配离子甚至不能生成配离子的金属离子和非金属离子。

例如 PO_4^{3-} 中P的测定：

方法：在试液中加入一定量过量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ，使之生成 BiPO_4 沉淀，剩余的 Bi^{3+} 用EDTA标准溶液滴定，由EDTA的量计算出过量的 Bi^{3+} ，进而计算出与 Bi^{3+} 反应的 PO_4^{3-} 的量。

二、配位滴定法应用示例

第七节 提高配位选择性的方法

EDTA具有相当强的配位能力，能与大多数金属离子生成稳定的配合物。如果溶液中存在着多种金属离子，而要用EDTA溶液滴定其中的一种离子，其他离子的存在往往干扰比较大。在许多情况下，干扰可通过以下几种方法加以消除。

一、控制溶液的酸度

用EDTA的标准溶液滴定金属离子时，与溶液的酸度有很大的关系。每种金属离子能准确滴定都有其最低酸度。当待测液中含有两种以上金属离子时，若每种离子与EDTA生成的配合物绝对稳定常数相差足够大，则只需要通过控制溶液的酸度，就能选择滴定其中某一离子，而另外的离子不会产生干扰。一般两种离子的 $\lg K_{MY}^\theta$ 相差6以上，就可以用控制酸度的方法来达到选择性测定某一离子的目的。

二、掩蔽和解蔽的方法

当混合离子体系中，不满足 $\lg K_{MY}^\theta$ 相差6以上，则不能用控制酸度的方法直接滴定其中一种离子。必须采取掩蔽或分离干扰离子后再进行滴定。按照所用反应类型不同，可分为配位掩蔽法，沉淀掩蔽法和氧化还原掩蔽法，其中以配位掩蔽法用得最多。

1、配位掩蔽法

利用掩蔽剂与干扰离子形成稳定配合物来降低干扰离子的浓度进而消除干扰的方法叫做配位掩蔽法。这是用得最广泛的方法，例如，用乙二胺四乙酸测定水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时， Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子的存在对测定有干扰，可加入三乙醇胺作为掩蔽剂，使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 与掩蔽剂生成配合物。此配合物比它们与 Y^{4-} 的配合物还要稳定，这样就可消除它们对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 测定的干扰。常见的配位掩蔽剂见书中表4-2。

2、氧化还原掩蔽法

利用氧化还原反应，来改变干扰离子的价态来降低干扰离子的浓度，以消除干扰的方法叫做氧化还原掩蔽法。例如，用EDTA滴定 Zr^{4+} 、 Fe^{3+} 中的 Zr^{4+} 时， Fe^{3+} 对测定有干扰。加入抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ，就可以消除 Fe^{3+} 干扰，因为 $\lg K_{\text{FeY}^-}^\theta = 25.1$ ， $\lg K_{\text{ZrY}^{2-}}^\theta = 29.9$ ， $\lg K_{\text{FeY}^{2-}}^\theta = 14.33$ 。

3、沉淀掩蔽法

利用沉淀反应降低干扰离子浓度，以消除干扰的方法叫做沉淀掩蔽法。例如，在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 共存的溶液中，加入 NaOH ，使溶液的 $\text{pH} > 12$ 。此时 Mg^{2+} 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，而不干扰 Ca^{2+} 的滴定。使用沉淀掩蔽法时，生成的沉淀溶解度要小，反应要完全；生成的沉淀应无色或浅色，最好是晶型沉淀，吸附作用小，否则会由于颜色深、表面积大吸附被测离子而影响测定的准确度。

4、解蔽法

当所掩蔽的离子不是干扰离子而是需要测定其含量的离子时，则在测定完其它离子含量后需要将其释放出来，再用标准溶液测定其含量。所谓解蔽就是指通过加入某种试剂使被掩蔽离子重新释放出来的过程。例如 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 共存时，可在 $\text{pH}=10$ 的缓冲溶液中加入氰化钾，使 Zn^{2+} 形成 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子而被掩蔽。先用EDTA单独滴定 Mg^{2+} 。然后在滴定过程 Mg^{2+} 的溶液中加入甲醛溶液，以破坏 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子，使 Zn^{2+} 释放出来而解蔽。其反应如下：



反应中释放出来的 Zn^{2+} ，可用EDTA继续滴定。这里 KCN 是 Zn^{2+} 的掩蔽剂， HCHO 是一种解蔽剂。

三、化学分离法

当前面两种方法不能使用时，需要将干扰离子预先分离。例如磷矿物中一般含有 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 及 F^- 。 F^- 能与 Al^{3+} 生成配合物，会严重干扰 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 的测定，在酸度较低时又能与 Ca^{2+} 生成 CaF_2 沉淀。通常在酸化和加热条件下使 F^- 生成 HF 挥发而消除干扰。

四、选用其他配位滴定法

教案编号	06	
授课题目	第六章 氧化还原滴定法	
授课学时	8 课时	
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()	
教学目标	<p>一、理解条件电极电位的意义, 与标准电极电位的区别, 氧化还原反应定量完成的条件。</p> <p>二、了解影响氧化还原反应速率的因素。</p> <p>三、理解氧化还原滴定过程中的电极电位和离子浓度的变化规律及其计算方法。</p> <p>四、了解氧化还原滴定预处理所用试剂和使用方法。</p> <p>五、掌握高锰酸钾法、重铬酸钾法和碘量法原理、滴定条件和应用范围。</p> <p>六、掌握氧化还原滴定分析结果的计算。</p>	
教学重点	<p>一、条件电极电位的意义及与标准电极电位的区别。</p> <p>二、氧化还原滴定过程中的电极电位和离子浓度的变化规律及计算方法。</p> <p>三、高锰酸钾法、重铬酸钾法及碘量法的原理、滴定条件和应用范围。</p> <p>四、氧化还原滴定分析结果的计算。</p>	
教学难点	<p>一、条件电极电位的意义及与标准电极电位的区别。</p> <p>二、氧化还原滴定过程中的电极电位和离子浓度的变化规律及计算方法。</p> <p>三、高锰酸钾法、重铬酸钾法及碘量法的原理、滴定条件和应用范围。</p>	
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 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	第一节 2 课时, 第二节 2 课时, 第三节 2 课时, 第四节 2 课时	
思考题	第六章思考与练习	
作 业	无	
思政元素	<p>1. 氧化还原反应中, 氧化剂和还原剂相互依存、相互作用, 体现了对立统一的哲学思想。这种关系可以帮助学生理解事物的矛盾性和统一性。</p> <p>2. 氧化还原滴定对实验条件 (如温度、滴定速度等) 要求严格, 需要学生在实验中保持严谨的态度和规范的操作, 培养科学精神。</p> <p>3. 通过氧化还原滴定法测定水样中的化学耗氧量 (COD), 引导学生关注水污染问题, 增强环保意识和责任感。</p> <p>4. 将化学知识应用于实际环境监测, 让学生认识到科学知识对解决社会问题的重要作用, 激发他们为国家生态文明建设贡献力量。</p>	
教学后记		

第六章 氧化还原滴定法

第一节 (1) 氧化还原反应 (选学)

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。它是以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。

氧化还原滴定法的特点

(1) 氧化还原反应基于电子转移, 机理复杂, 反应往往是分步进行的; 还常伴有副反应, 以致没有确定的计量关系。

(2) 反应速度慢。

(3) 氧化还原反应因反应条件不同会生成不同的产物, 因此, 要创造适当的滴定条件。

(4) 应用广泛。可以直接或间接测定多种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。

一、标准电极电位和条件电极电位

1、标准电极电位

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。标准电极电位 (E^\ominus) 是在特定条件下测得的, 其条件是, 温度 25°C, 有关离子浓度 (严格的讲应该是活度) 都是 1mol/L (或其比值为 1), 气体压力为 1.013×10⁵Pa。

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:

- (1) 氧化还原电对的性质，决定 E^\ominus 值的大小；
- (2) 氧化型和还原型的浓度，即有关离子（包括 H^+ ）浓度大小及其比值。
- (3) 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。

2、氧化还原电对

(1) 可逆氧化还原电对：可迅速建立起氧化还原平衡，其电位基本符合 Nernst 公式计算的理论电位。

例如： Fe^{3+}/Fe^{2+} , $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$, I_2/I^-

(2) 不可逆氧化还原电对：不能在氧化还原反应的任一瞬间建立起真正的平衡，其实际电位与 Nernst 公式计算的理论电位相差较大。

例如： MnO_4^-/Mn^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$, $CO_2/C_2O_4^{2-}$, O_2/H_2O_2

在处理氧化还原平衡时，还应注意电对有对称和不对称的区别。

(3) 对称电对：氧化态与还原态的系数相同。

例如： $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$, $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$

(4) 不对称电对：氧化态与还原态系数不同。

例如： $I_2 + 2e = 2I^-$, $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

3、条件电极电位

对于一般反应式，考虑活度和副反应可写成：

$$\begin{aligned} E_{Ox/Red} &= E^{\phi}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox} \alpha_{Red} c_{Ox}}{\gamma_{Red} \alpha_{Ox} c_{Red}} \\ &= E^{\phi}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox} \alpha_{Red}}{\gamma_{Red} \alpha_{Ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \\ &= E^{\phi'}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \end{aligned}$$

$$\text{其中： } E^{\phi'}_{Ox/Red} = E^{\phi} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox} \alpha_{Red}}{\gamma_{Red} \alpha_{Ox}}$$

当 $c_{Ox} = c_{Red} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $E_{Ox/Red} = E^{\phi'}_{Ox/Red}$ 称为条件电极电位。

与条件稳定常数与稳定常数 K 之间的关系一样。条件电势反映了离子强度与各种副反应影响的总结，但目前缺乏各种条件下的条件电势，因而实际应用有限。

二、氧化还原反应进行的程度

氧化还原反应进行的程度可用平衡常数的大小来衡量。

反应通式： $n_2Ox_1 + n_1Red_2 = n_2Red_1 + n_1Ox_2$

$$\text{则: } \quad \text{Ox}_1 + n_1\text{e} \rightarrow \text{Red}_1 \quad E_1 = E_1^{\theta'} + 0.059/n_1 \lg C_{\text{Ox}_1}/C_{\text{Red}_1}$$

$$\quad \quad \quad \text{Ox}_2 + n_2\text{e} \rightarrow \text{Red}_2 \quad E_2 = E_2^{\theta'} + 0.059/n_2 \lg C_{\text{Ox}_2}/C_{\text{Red}_2}$$

当反应达平衡时, $E_1 = E_2$

$$\text{即: } E_1^{\theta'} + 0.059/n_1 \lg C_{\text{Ox}_1}/C_{\text{Red}_1} = E_2^{\theta'} + 0.059/n_2 \lg C_{\text{Ox}_2}/C_{\text{Red}_2}$$

$$\text{整理得: } \lg[(C_{\text{Red}_1}/C_{\text{Ox}_1})^{n_2}(C_{\text{Ox}_2}/C_{\text{Red}_2})^{n_1}] = n(\varphi_1^{\theta'} - \varphi_2^{\theta'})/0.059 = \lg K'$$

n 为 n_1, n_2 的最小公倍数。

说明: 条件平衡常数 K' 值的大小是由氧化-还原电对条件电极电位之差 $\Delta E^{\theta'}$ 和电子数 n 决定的。 $\Delta E^{\theta'} \uparrow, K' \uparrow$, 反应进行的越完全。

对于 $n_1 = n_2 = 1$ 型反应要使反应达到 99.9% 以上, 则等当点时 $C_{\text{Red}_1}/C_{\text{Ox}_1} \geq 10^3, C_{\text{Ox}_2}/C_{\text{Red}_2} \approx 10^3$

代入式中得: $\lg K' = \lg(C_{\text{Red}_1}/C_{\text{Ox}_1} \cdot C_{\text{Ox}_2}/C_{\text{Red}_2}) \geq \lg 10^6 \approx 6$

$$\Delta E^{\theta'} = 0.059/n_1 n_2 \lg K' \geq 0.059/1 \times 6 \approx 0.35\text{v}$$

当 $\Delta E^{\theta'} > 0.4\text{v}$ 时, 反应才能用于滴定分析。但有些反应虽然符合这一条件, 但是氧化剂-还原剂之间无一定的化学计量关系, 不能用于滴定分析。

对 $n_1 \neq n_2 = n$ 型的反应(例如 $n_1=2, n_2=1$)

$$\text{则: } \lg K' \geq 3(n_1+n_2) \quad \Delta E^{\theta'} \geq 3(n_1+n_2)0.059/n_1 n_2$$

三、影响氧化还原反应速率的因素

反应的平衡常数可以用来判断反应的方向和完全程度, 但实践证明, 对于氧化还原反应, 一般不能单从平衡的观点来考虑反应的可能性, 还应从它们的反应速度来考虑反应的现实性。

1、氧化还原反应的历程

在分析化学中应用的一些反应进行得很慢, 需要一定时间才能完成。导致反应速度慢的原因很多:

- (1) 氧化还原反应是电子转移的反应, 反应中电子的转移往往会遇到很多阻力;
- (2) 反应历程复杂, 反应式只反映反应的始终态的产物状态。

2、影响反应速度的因素

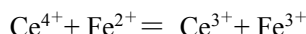
浓度、温度、催化剂、诱导反应

要使氧化还原反应按所需方向定量的迅速的进行, 选择和控制适当的反应条件(包括温度、酸度和浓度等)是十分重要的。

第一节 (2) 氧化还原滴定 (选学)

和其它滴定分析法相似, 氧化还原滴定过程中, 随着滴定剂的加入, 溶液中氧化剂和还原剂的浓度逐渐变化, 有关电对电极电势也随之改变。若反应中两电对都是可逆的, 就可以根据能斯特方程, 由两电对的条件电极电势计算滴定过程中溶液电势的变化, 并描绘滴定曲线。

以 0.1000 mol/L Ce(SO₄)₂ 溶液滴定 1mol/L H₂SO₄ 溶液中的 0.1000mol/L FeSO₄ 溶液为例。滴定反应为:



滴定过程中溶液组成的变化如下:

滴定前	Fe ²⁺
化学计量点前	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ce ³⁺ (反应完全, [Ce ⁴⁺] 很小)
化学计量点	Fe ³⁺ , Ce ³⁺ ([Fe ²⁺], [Ce ⁴⁺] 很小)
化学计量点后	Fe ³⁺ , Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺ ([Fe ²⁺] 很小)

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}}}$$

滴定过程中, 在 Fe²⁺ 溶液中每加一份 Ce⁴⁺ 溶液, 反应达到平衡时, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$, 因此, 滴定的各个阶段, 各平衡点的电位可从两个电对中选用便于计算的电对, 按能斯特方程计算体系的电位值。

1、化学计量点前

因加入的 Ce⁴⁺ 几乎全部被 Fe²⁺ 还原为 Ce³⁺, 到达平衡时 Ce⁴⁺ 的浓度很小, 不易直接求得, 但如果知道了滴定百分数, 就可求得 C_{Fe³⁺}/C_{Fe²⁺} 可按下式计算 E 值。

设 Fe²⁺ 被滴定了 a%, 则

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{a}{100 - a}$$

2、化学计量点后

Fe²⁺ 几乎全部被 Ce⁴⁺ 氧化为 Fe³⁺, C_{Fe²⁺} 不易直接求得, 但只要知道加入过量 Ce⁴⁺ 的百分数, 就可以用 C_{Ce⁴⁺}/C_{Ce³⁺} 按下式计算 φ 值。

设加入了 b% Ce⁴⁺, 则过量的 Ce⁴⁺ 为 (b-100) %, 得

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{b-100}{100}$$

3、化学计量点

Ce^{4+} 和 Fe^{2+} 分别定量地转变为 Ce^{3+} 和 Fe^{3+} ，未反应的 $\text{C}_{\text{Ce}^{4+}}$ 和 $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$ 很小，不能直接求得，

$$\text{但 } \text{C}_{\text{Ce}^{4+}} = \text{C}_{\text{Fe}^{2+}} \quad \text{C}_{\text{Ce}^{3+}} = \text{C}_{\text{Fe}^{3+}} \quad \left(\frac{\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}}{\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}} \right)_{\text{等}} = \left(\frac{\text{C}_{\text{Ce}^{4+}}}{\text{C}_{\text{Ce}^{3+}}} \right)_{\text{等}}$$

化学计量点的电位以 $E_{\text{等}}$ 表示，则

$$E_{\text{等}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \left(\frac{\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}}{\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}} \right)_{\text{等}}$$

$$E_{\text{等}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \left(\frac{\text{C}_{\text{Ce}^{4+}}}{\text{C}_{\text{Ce}^{3+}}} \right)_{\text{等}}$$

两式相加，得：

$$2E_{\text{等}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'}$$

$$E_{\text{等}} = (E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'}) / 2 = (0.68 + 1.44) / 2 = 1.06\text{V}$$

4、滴定曲线

计算各滴定点溶液的电位，列于表 5-1，并绘制滴定曲线（图 5-1）。

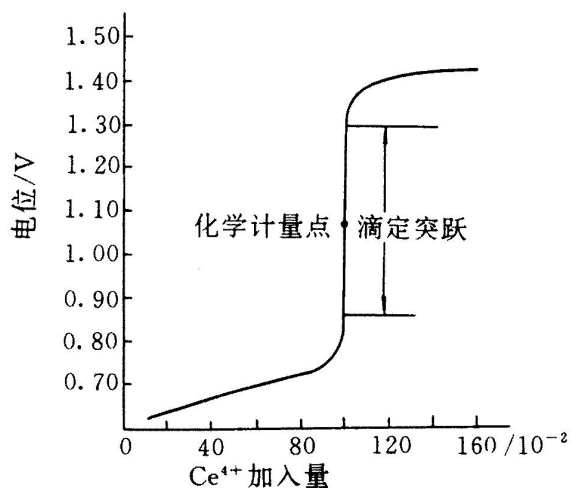


图 5-1 用 0.1000 mol/L Ce^{4+} 滴定 0.1000 mol/L Fe^{2+} 的滴定曲线 (1.0 mol/L H_2SO_4)

从图可见：

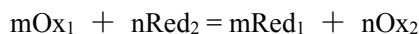
(1) 化学计量点附近体系的电位有明显的突变，称为滴定突跃；

(2) 滴定百分数为 50% 时的电位是还原剂电对的条件电位 ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'}$)。这一区域内电位比较稳

定，曲线平坦，与强碱滴定弱酸，当弱酸被滴定 50% 时中 ($\text{pH} = \text{pK}_a$) 有一个缓冲区相似；

(3) 由于两电对的电子转移数相等，化学计量点的电位恰好处于滴定突跃的中间，在化学计量点附近滴定曲线是对称的。

对于电子转移数不同的氧化还原反应，如



$$\text{Ox}_1 + ne = \text{Red}_1 \quad E = E_1^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Ox}_1}}{c_{\text{Red}_1}}$$

$$\text{Ox}_2 + me = \text{Red}_2 \quad E = E_2^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}}$$

化学计量点 $E_{\text{等}}$ 的计算通式：

$$E_{\text{等}} = \frac{nE_1^{\theta'} + mE_2^{\theta'}}{m + n}$$

滴定突跃范围为：滴定分数由 99.9%→100.1%而引起的电极电位的变化。即

$$E_2^{\theta'} + \frac{3 \times 0.059}{m} \rightarrow E_1^{\theta'} - \frac{3 \times 0.059}{n}$$

5、影响滴定突跃大小的因素

化学计量点附近电位突跃的大小与两个电对条件电位相差的大小有关。电位相差越大，滴定突跃越大。以不同氧化剂滴定 Fe^{2+} 为例，滴定曲线如图 5-2 上所示。

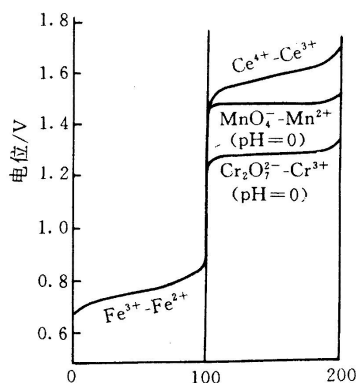


图 5-2 不同氧化剂滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线

从图 5-2 上可以看到：

- (1) 氧化剂越强，滴定突跃越大，越易准确滴定；
- (2) 曲线的形状与氧化剂或还原剂得失电子数有关， $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{3+}$ 的曲线要陡些， $\text{MnO}_4^- - \text{Mn}^{2+}$ ($n=5$) 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Cr}^{3+}$ ($n=6$) 曲线比较平坦。

在不同介质的条件下，氧化还原电对的条件电位不同，氧化还原滴定曲线常因滴定时介质不同而改变其突跃的大小。例如 KMnO_4 在不同介质中滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线如图 5-3 所示（图中曲线由实

验测得)。

图中曲线说明以下三点:

(1) 化学计量点以前溶液的电位由 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'}$ 决定, 因 Fe^{2+} 与阴离子的配位作用不同而影响该电位的大小。由于 PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 形成稳定配离子 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$ 使 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'}$ 降低, ClO_4^- 不与 Fe^{3+} 配位, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'}$ 较高, 因此在 $\text{HCl}+\text{H}_3\text{PO}_4$ 介质中, 滴定 Fe^{2+} 的曲线位置最低, 突跃最大, 滴定到终点时颜色变化明显;

(2) 化学计量点后, 溶液中存在过量的 KMnO_4 , 实际上决定溶液电位的是 Mn(III)/Mn(II) 电对, 由于 Mn(II) 易与 PO_4^{3-} , SO_4^{2-} 等阴离子配位降低了 $E_{\text{Mn(III)/Mn(II)}}^{\theta'}$, Mn(III) 与 ClO_4^- 不配位, 因此在 HClO_4 中用 KMnO_4 滴定 Fe^{2+} 时, 在化学计量点后曲线位置最高;

(3) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 是不可逆电对, 计算所得的滴定曲线和实验测定的滴定曲线有较大差异。

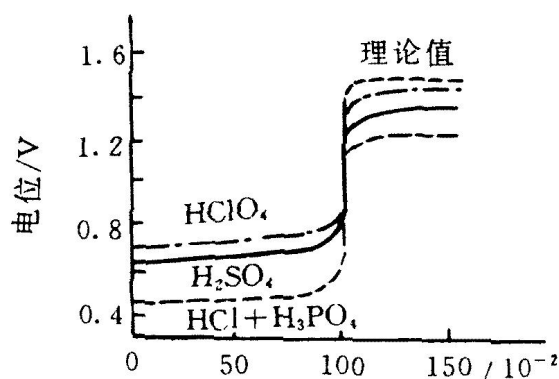


图 5-3 KMnO_4 在不同介质中滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线

二、氧化还原滴定终点的确定

在氧化还原滴定中, 可利用指示剂在等当点附近时颜色的改变来指示终点。常用的指示剂有以下几类。

1、自身指示剂

氧化还原滴定中, 有些标准溶液或被滴定物质本身有很深的颜色, 而滴定产物为无色或颜色很淡, 滴定时无需另加指示剂, 它们本身颜色的变化就起着指示剂的作用。这种物质叫做自身指示剂。例如用 KMnO_4 作滴定剂, MnO_4^- 本身呈深紫色, 在酸性溶液中还原为几乎是无色的 Mn^{2+} , 滴定到化学计量点后, 稍过量的 MnO_4^- 就可使溶液呈粉红色 (此时 MnO_4^- 的浓度约为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$), 指示终点的到达。

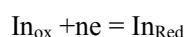
2、专属指示剂

专用指示剂是能与滴定剂或被滴定物质反应生成特殊颜色的物质, 因而指示终点。例如可溶性

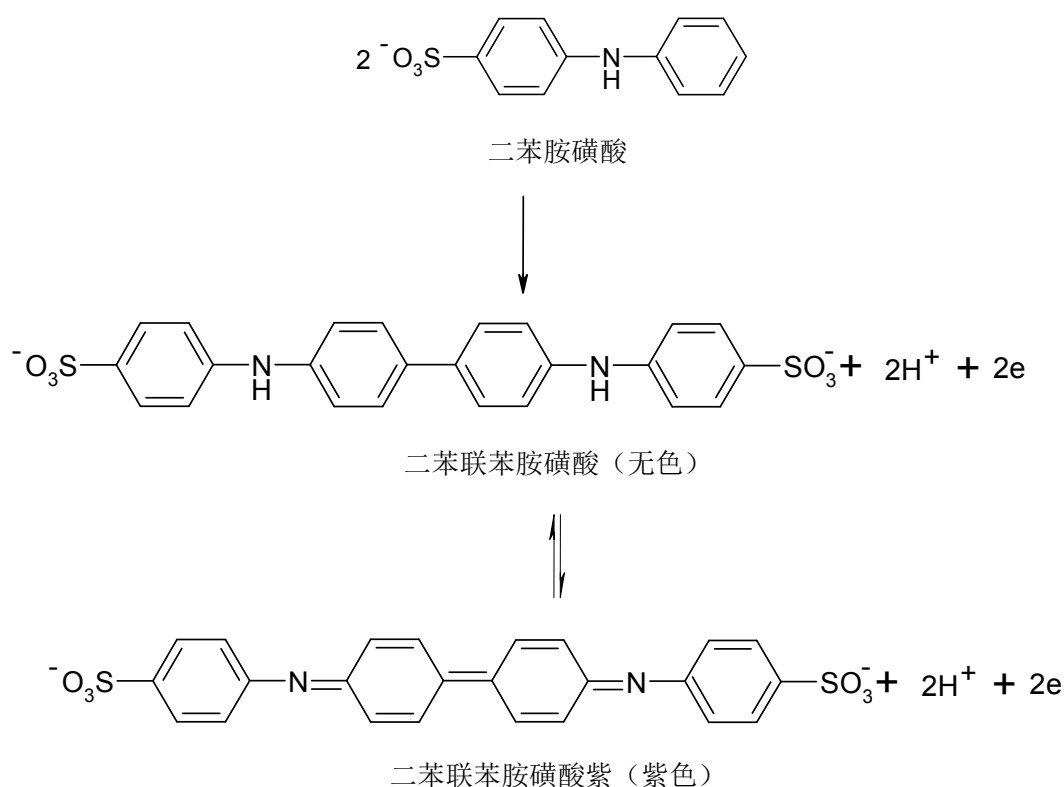
淀粉溶液与 I_2 生成深蓝色吸附化合物，当 I_2 被还原为 I^- 时，深蓝色立即消失，反应极灵敏，当 I_2 溶液浓度为 1×10^{-5} mol/L时，即能看到蓝色。因此可从蓝色的出现或消失指示终点。又如 SCN^- 和 Fe^{3+} 生成深红色配合物，用 $TiCl_3$ 滴定 Fe^{3+} 时, SCN^- 是适宜的指示剂。当 Fe^{3+} 全部被还原时 SCN^- 与 Fe^{3+} 配合物的红色消失，指示终点的到达。

3、氧化还原指示剂

氧化还原指示剂是本身具有氧化还原性质的复杂的有机化合物。它的氧化形 (In_{ox}) 和还原形 (In_{red}) 具有不同的颜色。它的氧化还原半反应为：



在滴定过程中，它参与氧化还原反应后结构发生改变而引起颜色的变化，例如：



根据能斯特方程，指示剂的电位与浓度之间的关系为：

$$E = E_{In}^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{In(Ox)}}{C_{In(Red)}}$$

式中 $E_{In}^{\theta'}$ 表示指示剂的条件电位。与酸碱指示剂情况相似，当 $C_{In(Ox)} / C_{In(Red)} \geq 10$ 时，溶液呈现 In_{ox} 的颜色，此时

$$E \geq E_{In}^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg 10 = E_{In}^{\theta'} + \frac{0.059}{n}$$

当 $C_{In(Ox)} / C_{In(Red)} \leq 10$ 时，溶液呈现 In_{red} 的颜色，此时

$$E \leq E_{\text{In}}^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{10} = E_{\text{In}}^{\theta'} - \frac{0.059}{n}$$

指示剂的变色电位范围是：

$$E_{\text{In}}^{\theta'} - \frac{0.059}{n} \rightarrow E_{\text{In}}^{\theta'} + \frac{0.059}{n}$$

指示剂不同， $\varphi_{\text{In}}^{\theta'}$ 值不同，在表5-2列出几种常用的氧比还原指示剂。

选择指示剂时应注意以下两点：

(1) 指示剂变色的电位范围应在滴定突跃范围之内。由于指示剂变色的电位范围很小，简单地说，可选择指示剂条件电位 $E_{\text{In}}^{\theta'}$ 处于滴定突跃范之内的指示剂。

(2) 氧化还原滴定中，滴定剂和被滴定的物质常是有色的，反应前后颜色改变，观察到的是离子的颜色和指示剂所显示颜色的混合色，选择指示剂时应注意化学计量点前后颜色变化是否明显。

(3) 此外，滴定过程中指示剂本身要消耗少量滴定剂，如果滴定剂的浓度较大（约0.1mol / L），指示剂所消耗的滴定剂的量很小，对分析结果影响不大；如果滴定剂的浓度较小（约0.01 mol / L），则应作指示剂空白校正。

第一节 (3) 氧化还原滴定前的预处理（选学）

必要性：在进行氧化还原滴定之前，经常需要进行预处理，使待测物质处于一定的价态。

目的：将被测物预先处理成便于滴定的形式。

1、对预氧化剂和预还原剂的要求

- (1) 定量氧化或还原预测组分；
- (2) 反应速率快；
- (3) 具有一定的选择性；

例钛铁矿中Fe的测定，不能用Zn作还原剂，用 Sn^{2+} 。

- (4) 过量的氧化剂或还原剂易除去。

例 H_2O_2 ， $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加热分解。

2、预氧化剂和还原剂的选择

- (1) 定量反应，产物的组成确定；
- (2) 选择性好；
- (3) 过量的预氧化剂或还原剂易于去除
- (4) 反应快速。

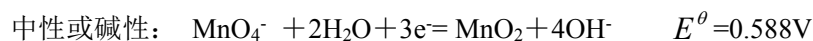
第二节 高锰酸钾法

一、概述

高锰酸钾是一种强氧化剂，在不同介质中反应情况不同。

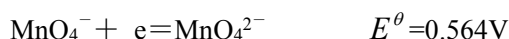


测: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 H_2O_2 、 Fe^{2+} 、 NO_2^- 等



测: S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 等

由此可见，高锰酸钾法既可在酸性条件下使用，也可在中性或碱性条件下使用。由于 KMnO_4 在强酸性溶液中具有更强的氧化能力，因此一般都在强酸条件下使用。但 KMnO_4 在碱性条件下氧化有机物的反应速度比在酸性条件下更快。在 NaOH 浓度大于 2 mol/L 的碱溶液中，很多有机物与 KMnO_4 反应，此时 MnO_4^- 被还原为 MnO_4^{2-}



KMnO_4 作氧化剂，可直接滴定许多还原性物质，如 Fe(II) ， As(III) ，草酸盐， Sb(III) ， H_2O_2 ， NO_2^- 等。有些氧化性物质，不能用 KMnO_4 溶液直接滴定，可采取间接法滴定。

二、高锰酸钾标准溶液的制备

1、配制

市售的高锰酸钾常含有少量杂质，如硫酸盐、氯化物及硝酸盐等，因此不能用直接法配制准确浓度的标准溶液。 KMnO_4 氧化力强，易和水中的有机物、空气中的尘埃、氨等还原性物质作用。 KMnO_4 还能自行分解，如下式所示：



分解的速度随溶液的 pH 值而改变，在中性溶液中，分解很慢，但 Mn^{2+} 和 MnO_2 的存在能加速其分解，见光时分解得更快。因此高锰酸钾溶液的浓度容易改变。

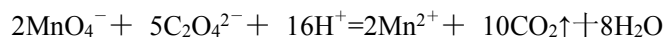
为了配制较稳定的高锰酸钾溶液，可称取稍多于理论量的高锰酸钾固体，溶于一定体积的蒸馏水中，加热煮沸，冷却后贮于棕色瓶中，于暗处放置数天，使溶液中可能存在的还原性物质完全氧化。然后过滤除去析出的 MnO_2 沉淀，再进行标定。使用经久放置后的 KMnO_4 溶液时应重新标定其浓度。

2、标定

KMnO_4 溶液可用还原剂作基准物来标定。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、纯

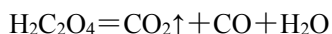
铁丝及As₂O₃等都可用作基准物。其中草酸钠不含结晶水，容易提纯，是最常用的基准物质。

在硫酸溶液中，MnO₄⁻与C₂O₄²⁻的反应为：



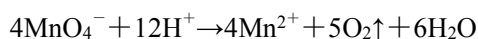
为了使此反应能定量的较迅速地进行，应注意下述滴定条件：

(1) 温度：在室温下此反应的速度缓慢，因此应将溶液加热至75~85℃；但温度不宜过高，否则在酸性溶液中会使部分草酸发生分解：



(2) 酸度：溶液保持足够的酸度，一般在开始滴定时，溶液的酸度约为0.5~1mol/L。酸度不够时，往往容易生成MnO₂沉淀；酸度过高又会促使H₂C₂O₄分解。

(3) 滴定速度：由于MnO₄⁻与C₂O₄²⁻的反应是自动催化反应，滴定开始时，加入的第一滴KMnO₄溶液褪色很慢，所以开始滴定时滴定速度要慢些，在KMnO₄红色没有褪去以前，不要加入第二滴。等几滴KMnO₄溶液已起作用后，滴定速度就可以稍快些，但不能让KMnO₄溶液像流水似地流下去，否则加入的KMnO₄溶液来不及与C₂O₄²⁻反应，即在热的酸性溶液中发生分解：



KMnO₄法滴定终点是不太稳定的，这是由于空气中的还原性气体及尘埃等杂质落入溶液中能使KMnO₄缓慢分解，而使粉红色消失，所以半分钟不褪色才为终点。

三、高锰酸钾法应用示例

1、过氧化氢的测定

商品双氧水中的过氧化氢，可用KMnO₄标准溶液直接滴定，其反应为：



此滴定在室温时可在硫酸或盐酸介质中顺利进行，但开始时反应进行较慢，反应产生的Mn²⁺可起催化作用，使以后的反应加速。

H₂O₂不稳定，在其工业品中一般加入某些有机物如乙酸苯胺等作稳定剂。这些有机物大多能与MnO₄⁻作用而干扰H₂O₂的测定。此时过氧化氢宜采用碘法或钦量法测定。

2、钙的测定

某些金属离子能与C₂O₄²⁻生成难溶草酸盐沉淀，如果将生成的草酸盐沉淀溶于酸中，然后用KMnO₄标准溶液来滴定C₂O₄²⁻；就可间接测定这些金属离子。钙离子的测定就可采用此法。

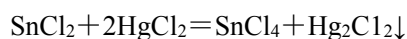
在沉淀Ca²⁺时，为了获得颗粒较大的晶形沉淀，并保证Ca²⁺与C₂O₄²⁻有1:1的关系，必须选择适当的沉淀条件。通常是在Ca²⁺的试液中先加盐酸酸化，再加入(NH₄)₂C₂O₄。由于C₂O₄²⁻在酸性溶液中大部分以HC₂O₄⁻存在，C₂O₄²⁻的浓度很小，此时即使Ca²⁺浓度相当大，也不会生成CaC₂O₄

沉淀。然后将加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 后的溶液加热至 $70\sim 80^\circ\text{C}$ ，再滴加稀氨水。由于 H^+ 逐渐被中和， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度缓缓增加，就可以生成粗颗粒结晶的 CaC_2O_4 沉淀。最后应控制溶液的pH值在3.5至4.5之间（甲基橙显黄色）并继续保温约30min使沉淀陈化。这样不仅可避免 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀的生成，而且所得 CaC_2O_4 沉淀又便于过滤和洗涤。放置冷却后，过滤、洗涤，将 CaC_2O_4 溶于稀硫酸中，即可用 KMnO_4 标准溶液滴定热溶液中与 Ca^{2+} 定量结合的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。

3、铁的测定

用 KMnO_4 溶液滴定 Fe^{2+} ，以测定矿石（例如褐铁矿等）、合金、金属盐类及硅酸盐等试样中的含铁量，有很大的实用价值。

试样溶解后（通常使用盐酸作溶剂），生成的 Fe^{3+} （实际上是 FeCl_4^- 、 FeCl_6^{3-} 等配离子），应先用还原剂还原为 Fe^{2+} ，然后用 KMnO_4 标准溶液滴定。常用的还原剂是 SnCl_2 （亦有用 Zn 、 Al 、 H_2S 、 SO_2 及汞齐等作还原剂的），多余的 SnCl_2 可以借加入 HgCl_2 而除去：



但是 HgCl_2 有剧毒！为了避免对环境的污染，近年来采用了各种不用汞盐的测定铁的方法。

在以 KMnO_4 溶液滴定前还应加入硫酸锰、硫酸及磷酸的混合液，其作用是：

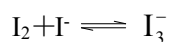
(1) 避免 Cl^- 存在下所发生的诱导反应；

(2) 由于滴定过程中生成黄色的 Fe^{3+} ，达到终点时，微过量的 KMnO_4 所呈现的粉红色将不易分辨，以致影响终点的正确判断。在溶液中加入磷酸后， PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 生成无色的 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ 配离子，就可使终点易于观察。

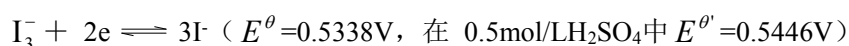
第三节 碘量法

一、概述

碘量法是利用 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性进行滴定的方法。由于固体 I_2 在水中溶解度很小（在 25°C 时为 $1.18\times 10^{-3}\text{mol/L}$ ），且易挥发，通常将 I_2 溶于 KI 溶液中。



碘量法的基本反应是：



I_2 是较弱的氧化剂。只能滴定较强的还原剂； I^- 是中等强度的还原剂，可以间接测定多种氧化剂。如表5-2所示。

表5-2 碘量法可测定的物质

	直接滴定 (I ₂ 滴定法)	间接滴定 (滴定I ₂ 法)
标准溶液	I ₂ 溶液	Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液
可测定的物质	Sn(II) S ₂ O ₃ ²⁻ SO ₃ ²⁻ S ²⁻ As(III) 某些有机物	$\left. \begin{array}{l} \text{MnO}^{4-} \\ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \\ \text{IO}^{3-} \\ \text{BrO}^{3-} \\ \text{As(v)} \\ \text{Cu}^{2+} \\ \text{某些有机物} \end{array} \right\} + \text{I}^{-}(\text{过量}) \rightarrow \text{I}_2$

碘量法采用淀粉作指示剂。直接滴定时，溶液是蓝色；间接滴定时，溶液的蓝色消失，表示到达终点。

碘量法既可测定氧化剂，又可测定还原剂。I₃⁻/I⁻电对的可逆性好，副反应少，它不仅可在酸性介质中滴定。还可以在中性或弱碱性介质中滴定。碘量法有灵敏的指示剂—淀粉。因此碘量法应用广泛。

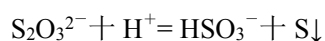
二、标准溶液的配制和标定

碘量法中常用Na₂S₂O₃和I₂两种标准溶液。

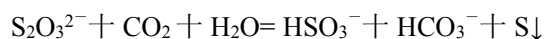
1、Na₂S₂O₃标准溶液的配制和标定

结晶的Na₂S₂O₃·5H₂O含有杂质，且易风化，不能直接配制标准溶液；配好的Na₂S₂O₃溶液的浓度易改变，这是因为：

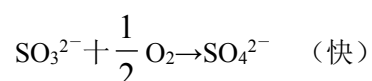
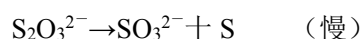
(1) 被酸分解



水中溶解的CO₂也能使它分解

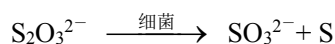


(2) 与空气中的氧作用



由于S₂O₃²⁻分解为SO₃²⁻和S的反应速度慢。一般情况下空气中氧的氧化作用可以忽略。但如果溶液中有Cu(II)和Fe(III)存在，可以催化反应，促使S₂O₃²⁻氧化。

(3) 细菌的作用



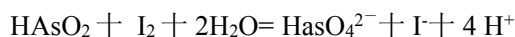
因此，配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时，应用新煮沸并冷却的蒸馏水，其目的在于杀死细菌并去水中的 CO_2 和 O_2 。有时加入少量的 Na_2CO_3 （浓度约为 0.02%）保持溶液呈弱碱性以抑制细菌的生长。为了避免光促使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解，溶液保存在棕色瓶中，用一段时间后应重新标定。如果发现溶液变浑，应弃去重配。

可用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KBrO_3 、 KIO_3 等基准物质标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，标定用间接滴定法。

2、碘标准溶液的配制和标定

用升华法制得的纯 I_2 可以直接配制标准溶液，但 I_2 易挥发，准确称量比较困难，一般仍用标定法配制。配制时，将 I_2 溶于 KI 溶液，贮于棕色瓶中。

碘溶液常用 As_2O_3 基准物质标定。用升华的办法可以得到几乎 100.00% 纯度的 As_2O_3 。 As_2O_3 难溶于水可用 NaOH 溶液溶解，酸化后，加 NaHCO_3 调节溶液的 $\text{pH}=8$ ，与 I_2 发生下式反应：



有时也用已标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液标定。

三、碘量法的误差来源

1、碘的挥发

为防止 I_2 挥发，溶液中加入足够量的 KI ， I_2 形成 I_3^- 。当溶液中含有约 4% 的 KI 时，在室温下滴定， I_2 的挥发可以忽略。如果反应同时有气体发生， I_2 的挥发增加，此时最好用碘瓶进行反应。反应完毕后，立即滴定。

2、 I^- 的氧化

反应如下：



在中性介质和没有催化剂的情况下，此氧化作用进行得很慢，可以忽略。随着 H^+ 浓度增加，或直射光照射，反应速度加快。由于间接法测定时，常在强酸溶液中进行，因此，如果反应必须放置一段时间，应将容器盖好并放在暗处，待反应完毕后，尽快滴定。如果存在杂质（如 $\text{Cu}(\text{II})$ ， NO 等）催化反应，必须预先除去。

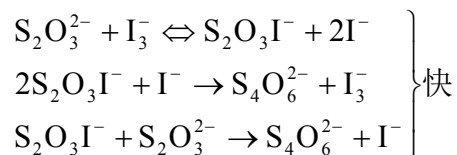
四、碘量法中的两个重要反应

1、 I_2 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的反应

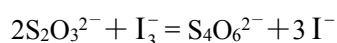
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可以和许多氧化剂反应，如 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等，但这些反应没有一定的计量关系，生

成物可能是 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_4^{2-} 等, 所以不能用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 直接滴定这些氧化剂。但 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 I_2 的反应, 能定量地进行完全, 且反应快, 所以用间接法测定氧化剂时, 析出的 I_2 都是用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定的。

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 I_3^- 反应的中间过程有:



总反应为:

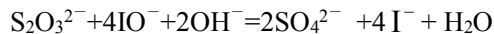


I_2 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的摩尔比是 1: 2, 要保证反应按上式进行, 要求一定的条件, 如果 I_2 的浓度很低, 可能发生下式反应:

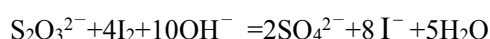


此反应速度慢, 在正常滴定的情况下, 它的影响可以不予考虑。

I_2 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的反应应在弱酸性介质中进行。当溶液 $\text{pH} > 8$, 发生下列反应:

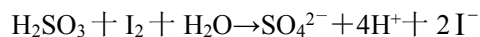
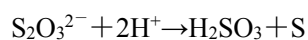


总反应为:



I_2 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的摩尔比是 4: 1, 因此造成误差。

如果在强酸性溶液中, 则发生下列反应:

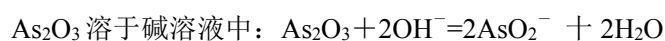


总反应为:



I_2 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的摩尔比是 1: 1, 因此造成误差。

2、 I_2 与 As_2O_3 的反应

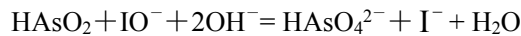


I_2 与 HAsO_2 的反应是可逆的:

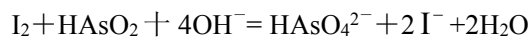


当溶液中 H^+ 浓度在 4mol/L 以上，反应定量向左进行。基于此反应，可以用间接法测定 H_3AsO_4 在 $\text{pH} \approx 8$ 的溶液中，反应定量向左进行，因此可用 As_2O_3 标定 I_2 溶液。

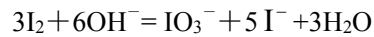
当 pH 为 9-11 时，可能发生下列反应：



这个反应定量进行，总反应为：



当 $\text{pH} > 11$ 时，发生下式反应：

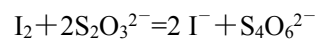
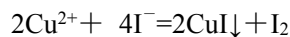


IO_3^- 不能立即氧化 As(III) 。因此，用 I_2 滴定 As(III) 时，溶液 pH 可以大于 8，不能大于 11，此时有可能发生最后一个式子的反应，因式中 I_2 滴定 As(III) 的摩尔比仍为 1:1，不影响分析结果。但如果用 As(III) 滴定 I_2 溶液 pH 不能大于 9，因在此溶液中有一部分 I_2 可能转变为 IO_3^- ，影响分析结果。一般加入 NaHCO_3 ， Na_2HPO_4 或 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 形成缓冲溶液 (pH 为 8-9)，以控制溶液的 pH 值。

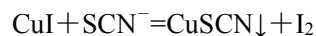
五、测定示例

1、铜的测定

Cu^{2+} 和过量 KI 反应定量地析出 I_2 ，然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出 I_2 ，以淀粉作指示剂。反应如下：



CuI 表面吸附 I_2 ，使分析结果偏低。为了减少 CuI 对 I_2 的吸附，在大部分 I_2 被 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 滴定后，加入 SCN^- 使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN ：



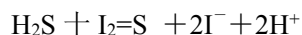
CuSCN 吸附 I_2 较少，可以提高测定的准确度。

如果测定铜矿中的铜，试样用 HNO_3 溶解，试样中某些杂质也可以形成高价态化合物而进入溶液，其中 Fe^{3+} ， H_3AsO_4 ， H_3SbO_4 及过量 HNO_3 均可氧化 I^- 而干扰测定。因此，应加浓 H_2SO_4 并加热至冒白烟，以除去 HNO_3 及氮的氧化物。加入 NH_4F 使 Fe^{3+} 生成稳定配合物消除干扰。当 $\text{pH} > 3.5$ 时， H_3AsO_4 和 H_3SbO_4 均不氧化 I^- 。因此用碘量法测定 Cu^{2+} 时，控制溶液的 pH 为 3.5-4。

碘量法测定 Cu^{2+} 的方法简便、准确，是生产上常用的方法。铜矿、铜合金、矿渣、电镀液中的铜常用此法测定。

2、 S^{2-} 或 H_2S 的测定

酸性溶液中 I_2 能氧化 H_2S ：

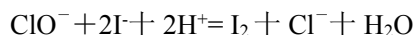


测定硫化物时，可用 I_2 标准溶液直接滴定。为防止 H_2S 挥发，可将试液加入一定量并过量的酸性 I_2 标准溶液中，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液回滴过量的 I_2 。

能与酸作用生成 H_2S 的物质（如含硫的矿石，石油和废水中的硫化物，钢铁中的硫以及某些有机化合物中的硫），可用镉盐或锌盐的氨溶液吸收它们与酸反应生成的 H_2S ，再用碘量法测定其中的含硫量。

3、漂白粉中有效氯的测定

漂白粉的主要组成是 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 与 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，质量好的漂白粉，这两种组成比接近 1：1。工业上用“有效氯”来评价漂白粉的质量，它的含量常用碘量法测定。在酸性溶液中，漂白粉与过量 KI 反应：



再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 。

第四节（1）氧化还原滴定法计算示例（选学）

氧化还原滴定结果的计算主要依据反应时中化学计量关系式。

例 1. 0.1000g 工业甲醇，在 H_2SO_4 液中与 25.00ml $0.1667\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作用，反应完成后，以邻苯氨基苯甲酸作指示剂，用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 滴定剩余 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，用去 10.00ml，求甲醇含量。

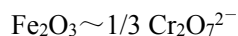
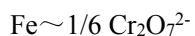
解：在硫酸介质中， $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$

过量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 以 Fe^{2+} 滴定： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

$$\therefore \text{CH}_3\text{OH}\% = (\text{C}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - 1/6 \text{C}_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}}) \times 10^{-3} \times M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 8.01$$

例 2. 已知 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液浓度为 $0.01683\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，求其 $T_{\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ， $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ，称取含铁样 0.2801g，溶解后将溶液中 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ，然后用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液滴定，用去 25.60ml，求试样中含铁量。分别以 $\text{Fe}\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 表示。

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



浓度与滴定反应之间的关系： $T_{A/B} = a/b C_B \cdot M_A \times 10^{-3} \text{g ml}^{-1}$

得： $T_{\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 6 \times 0.01683 \times 55.84 \times 10^{-3}$

$$= 0.005640 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$\text{Fe}\% = T_{\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / m \times 100 = (0.005640 \times 25.60 / 0.2801) \times 100$$

$$= 51.52$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / m \times 100 = (0.008063 \times 25.60 / 0.2801) \times 100$$

$$= 73.69$$

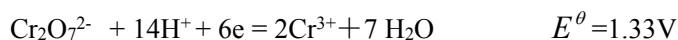
$$T_{\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 3 C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 10^{-3} = 3 \times 0.01683 \times 159.7 \times 10^{-3}$$

$$= 0.008063 \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

第四节 (2) 重铬酸钾法

一、概述

重铬酸钾是一种常用的氧化剂，在酸性溶液中被还原为 Cr^{3+} ：



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用作滴定剂有以下优点：

- (1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 易提纯（纯度可达 99.99%），在 140-150℃ 烘干后，可以直接配制标准溶液。
- (2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液非常稳定，长期密封储存，浓度不变。
- (3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化能力（在 1 mol/L HCl 中 $E^\theta = 1.00\text{V}$ ，在 0.5 mol/L H_2SO_4 中， $E^\theta = 1.08\text{V}$ ）较

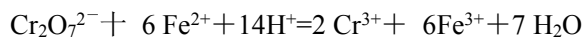
KMnO_4 弱，室温下不氧化 Cl^- （ $\varphi^\theta = 1.36\text{V}$ ）因此可以在 HCl 介质中用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 。

滴定过程中，橙色的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原后转变为绿色的 Cr^{3+} ，需用指示剂确定滴定终点。常用的指示剂是二苯胺磺酸钠。

二、测定示例

铁的测定

酸性溶液中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Fe^{2+} 的反应为：



为了减少终点误差，常加入 H_3PO_4 “拉长”滴定突跃范围，使指示剂的变色点处于滴定突跃范围之内，又因生成的 $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2^-$ 为无色，有利于终点的观察。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法是测定铁矿、合金中铁含量的常用方法。试样溶于浓 HCl，滴定前需将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 在表 6.3 介绍几种常用的还原方法。

有时用锌汞齐在 Jones 还原器中进行。玻璃管长 35—55cm，直径约 2cm，管下端置一有孔瓷板，

其上铺一层石棉或玻璃纤维,上面放约25—35cm 高的锌汞齐,管下端有活塞,用以控制流速。

用Zn或Zn-Hg齐还原应作一空白试验。

表5-1 几种常用的还原方法的比较

还原剂	反应	消除过量还原剂的方法	优缺点
SnCl ₂	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$	加入HgCl ₂ , 反应为: $\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_2 = \text{SnCl}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ 白色丝状	Ti(V)不干扰测定; SnCl ₂ 不能过量太多,因 Hg ₂ Cl ₂ 进一步还原为 Hg, 影响测定; HgCl ₂ 有毒
TiCl ₃	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ti(IV)}$	在Cu ²⁺ 催化下,用溶解氧的氧化 作用	Ti(IV)干扰测定, TiCl ₃ 无毒
Zn, Al等	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Zn} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$	过滤除去	Ti(IV)干扰测定, 过量 Zn易除去

教案编号	07	
授课题目	第7章 沉淀分析法 第8章 重量分析法	
授课学时	6 课时	
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()	
教学目标	一、了解沉淀滴定法对沉淀反应的要求及银量法的概念。 二、掌握沉淀形成的有关理论知识,理解同离子效应、盐效应、配位效应和酸效应对沉淀溶解度的影响。 三、理解分步沉淀、沉淀转化对测定结果的影响。 四、掌握莫尔法、佛尔哈德法和法扬司法的原理和滴定条件。	
教学重点	一、莫尔法的原理和滴定条件。 二、佛尔哈德法的原理和滴定条件。 三、法扬司法的原理和滴定条件。	
教学难点	一、莫尔法的原理和滴定条件。 二、佛尔哈德法的原理和滴定条件。 三、法扬司法的原理和滴定条件。	
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 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	第一节 2 课时, 第二节 2 课时, 第三节 1 课时, 第四节 1 课时	
思 考 题	第 7 章达标测试	
作 业	第 7 章第五题计算题第 2 小题和第 4 小题	
思政元素	1. 沉淀滴定法中, 沉淀的生成与溶解体现了对立统一的辩证关系。这种对立统一的现象, 可以帮助学生理解事物的两面性, 培养辩证思维, 引导学生认识到科学问题中矛盾的转化, 学会从多角度看待问题。 2. 沉淀滴定法在工业污水处理、水质分析等领域有广泛应用。通过一些实际应用案例, 培养学生理论联系实际的能力, 让学生明白所学知识的价值, 增强其解决实际问题的意识和能力。 3. 在沉淀滴定法的发展过程中, 科学家们不断探索新的指示剂和滴定方法。例如, 从 Mohr 法到 Volhard 法再到 Fajans 法, 滴定方法不断改进。这些科学探索历程可以激励学生勇于创新, 培养他们坚持不懈的科学精神。	
教学后记	进度与教学日历一致	

第七章 沉淀滴定法

第一节 概述

一、定义：是以沉淀反应为基础的一种滴定分析方法。

二、用于沉淀滴定分析的反应必须满足的条件：

沉淀滴定法必须满足的条件：

- 1、S小，且能定量完成；
- 2、反应速度大；
- 3、有适当指示剂指示终点；
- 4、吸附现象不影响终点观察。

三、银量法：

生成沉淀的反应很多，但符合容量分析条件的却很少，实际上应用最多的是银量法，即利用 Ag^+ 与卤素离子的反应来测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 和 Ag^+ 。银量法共分三种，分别以创立者的姓名来命名。

1、莫尔法

在中性或弱碱性的含 Cl^- 试液中，加入指示剂铬酸钾，用硝酸银标准溶液滴定，氯化银先沉淀，当砖红色的铬酸银沉淀生成时，表明 Cl^- 已被定量沉淀，指示终点已经到达。此法方便、准确，应用很广。

2、福尔哈德法

①直接滴定法。在含 Ag^+ 的酸性试液中，加 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 为指示剂，以 NH_4SCN 为滴定剂，先生成 AgSCN 白色沉淀，当红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ 出现时，表示 Ag^+ 已被定量沉淀，终点已到达。此法主要用于测 Ag^+ 。②返滴定法。在含卤素离子的酸性溶液中，先加入一定量的过量的 AgNO_3 标准溶液，再加指示剂 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ，以 NH_4SCN 标准溶液滴定过剩的 Ag^+ ，直到出现红色为止。两种试剂用量之差即为卤素离子的量。此法的优点是选择性高，不受弱酸根离子的干扰。但用本法测 Cl^- 时，宜加入硝基苯，将沉淀包住，以免部分的 Cl^- 由沉淀转入溶液。

3、法扬斯法

在中性或弱碱性的含 Cl^- 试液中加入吸附指示剂荧光黄，当用 AgNO_3 滴定时，在等当点以前，溶液中 Cl^- 过剩， AgCl 沉淀的表面吸附 Cl^- 而带负电，指示剂不变色。在等当点后， Ag^+ 过剩，沉淀的表面吸附 Ag^+ 而带正电，它会吸附荷负电的荧光黄离子，使沉淀表面显示粉红色，从而指示终点已到达。此法的优点是方便。

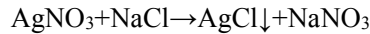
第二节 铬酸钾指示剂法（莫尔法）

一、滴定原理：

铬酸钾指示剂法又称莫尔法（Mohr），是以铬酸钾溶液为指示剂，硝酸银为标准溶液，在中性或弱碱性溶液中直接测定氯化物或溴化物含量的银量法。

例：以 0.1000 mol/L AgNO₃ 标准溶液滴定 0.1000 mol/L NaCl 溶液。

滴定时，以 5% K₂CrO₄ 溶液为指示剂，滴定反应：



因为 AgCl 溶解度 $S = \sqrt{K_{sp}^\theta} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Ag₂CrO₄ 溶解度 $S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^\theta}{4}} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

所以 AgCl 溶解度小，先沉淀，Ag₂CrO₄ 后沉淀。计量点前 Ag⁺+Cl⁻=AgCl↓(白) Cl⁻定量沉淀后，

计量点时 2 Ag⁺+CrO₄²⁻=Ag₂CrO₄↓(砖红色)指示终点

(黄→砖红色)

滴定过程反应为：

终点前：Ag⁺+Cl⁻=AgCl↓(白)

终点时：2 Ag⁺+CrO₄²⁻=Ag₂CrO₄↓(砖红色)

由终点时消耗的 AgNO₃ 标准溶液体积，计算 Cl⁻的质量分数：

$$W_{\text{Cl}^-} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}^-} / m_s$$

二、滴定条件：

（一）加入适量的指示剂

铬酸钾指示剂法的准确度，取决于 Ag₂CrO₄ 出现的时机，在计量点前变色（终点提前）或计量点后变色（终点推迟）都会给滴定带来一定的误差，Ag₂CrO₄ 出现的时机主要与指示剂的用量有关。

1、理论用量的确定：

计量点时 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}(\text{AgCl})$, $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$

$$\text{所以 } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]}, \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

$$\text{所以 } \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \sqrt{\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

$$\frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{K_{sp} AgCl}{\sqrt{K_{sp} Ag_2CrO_4}}$$

可以看出：当加入指示剂量大时 $[CrO_4^{2-}]$ 大， $[Cl^-]$ 大， $[Ag^+]$ 量少。当加入指示剂量小时 $[CrO_4^{2-}]$ 小， $[Cl^-]$ 小， $[Ag^+]$ 量大。（产生误差）

所以 $[CrO_4^{2-}]$ 加入量要适当，最理想是正好在计量点时出现 Ag_2CrO_4 沉淀。

$$\text{计量点}[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{sp} AgCl}$$

所以正好在计量点时形成 Ag_2CrO_4 沉淀的边界条件。

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]^2} = \frac{K_{sp} Ag_2CrO_4}{K_{sp} AgCl} = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{1.56 \times 10^{-10}} = 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

理论上是这样的，所以指示剂浓度为 $7.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正好，但实际 CrO_4^{2-} 黄色干扰 Ag_2CrO_4 砖红色。浓度大观察 Ag_2CrO_4 困难。实验证明，终点时 $[CrO_4^{2-}]$ 为 $5.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 扰辨色较清楚，所产生的误差也小于理论加入量。因此，在实际滴定中，通常在反应液总体积为 50~100 mL 的溶液中，加入 5% K_2CrO_4 指示剂 1mL 为宜。

（二）控制溶液的酸度

在近中性或弱碱性（ $pH = 6.5 \sim 10.5$ ）溶液中进行。

原因：（1）在酸性溶液中， CrO_4^{2-} 与 H^+ 反应产生 $Cr_2O_7^{2-}$ ，降低 CrO_4^{2-} 的浓度，导致滴定终点推迟，使滴定结果产生误差，甚至不能指示终点。

（2）在强碱性溶液中， Ag^+ 将生成 Ag_2O 沉淀产生误差。

（3）在氨性溶液中， $AgCl$ ， Ag_2CrO_4 生成可溶性 $[Ag(NH_3)]^+$ ， $[Ag(NH_3)_2]^+$ ，产生误差。

（三）充分振摇

目的：除去被吸附的离子；原因： $AgCl$ ， $AgBr$ 对 Cl^- ， Br^- 有较强的吸附力，使被吸附的 Cl^- 和 Br^- 不易再与 Ag^+ 作用，致使在化学计量点前，溶液中的 Cl^- 或 Br^- 还没有被滴定完全， Ag^+ 就与 CrO_4^{2-} 产生 Ag_2CrO_4 沉淀，导致终点提前，结果偏低。

（四）预先分离干扰离子

干扰离子：

（1）溶液中含有的能与 Ag^+ 生成沉淀的阴离子，如 PO_4^{3-} ， AsO_4^{3-} ， S^{2-} ， SO_3^{2-} ， CO_3^{2-} 等。

（2）溶液中能与 CrO_4^{2-} 生成沉淀的阴离子，如 Ba^{2+} ， Pb^{2+} ， Bi^{3+} 等。

（3）大量有色离子，如 Cu^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} 等。

（4）在中性、弱碱性溶液中易发生水解的离子，如 Fe^{3+} ， Al^{3+} 等。

三、应用范围：

1、适用范围：测定含有 Cl⁻和 Br⁻的可溶性化合物，在弱碱性溶液中也可以测定 CN⁻。

2、不适用范围：（1）不能测定 I⁻和 SCN⁻，否则会造成终点提前。（2）不使用 NaCl 标准溶液直接滴定 Ag⁺离子，可采用反滴定法，即先加入准确过量的 NaCl 标准溶液，然后再加入指示剂，用 AgNO₃ 标准溶液回滴剩余的 Cl⁻。

四、硝酸银标准溶液的配制和标定

（一）0.1mol/LAgNO₃ 标准溶液的配制

1、直接法：

方法：用称量瓶精密称取已烘干至恒重的纯净硝酸银约 8.5g，置于洁净的小烧杯中，加水溶解，转入 500.0 mL 棕色容量瓶中，定容。

计算： $c_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{AgNO}_3}} \cdot \frac{1000}{V}$

2、间接法配制 0.1mol/LAgNO₃ 标准溶液

（1）先配成近似浓度的溶液：称取约 7.5g，加水溶解成 1000mL 摇匀，置于具有玻璃塞的棕色试剂瓶中避光保存。

（2）后用基准物质标定

（二）0.1mol/LAgNO₃ 标准溶液的标定：基准物：NaCl

方法：取已烘干至恒重的 NaCl 约 0.15g，置于锥形瓶中，加水溶解，加 5%铬酸钾指示剂 1 mL，用待测 AgNO₃ 溶液滴定至刚好出现砖红色沉淀即为终点。

计算： $c_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} \cdot \frac{1000}{V}$

第三节 铁铵矾指示剂法（佛尔哈德法）

一、滴定原理

铁铵矾指示剂法又称佛尔哈德法，是以铁铵矾为指示剂，用 NH₄SCN 或 KSCN 作为标准溶液，在酸性溶液中直接测定 Ag⁺或间接测定卤化物的银量法。

标准溶液：NH₄SCN 或 KSCN 被测物 Ag⁺/X⁻

指示剂：铁铵矾[Fe(NH₄)(SO₄)₂·H₂O]

（一）直接法

例：以 NH₄SCN 为标准溶液，10%铁铵矾为指示剂滴定 AgNO₃

计量点前 $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow \quad K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-12}$

计量点： $\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}(\text{SCN})_2^- \text{ (红色)} \quad K = 138$

浓度达 $6 \times 10^{-6} M$ 能看到。 $[SCN^-] = [Ag^+] = \frac{[Fe(SCN)]^{3+}}{K_f[SCN^-]} = 0.04 M$

此时 $[Fe^{3+}]$ 大黄色深所以实际一般 0.015M 左右。

滴定过程反应：

终点前： $Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN \downarrow$ (白色) $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-12}$

终点时： $SCN^- + Fe^{3+} = Fe(SCN)^{2-}$ (红色) $K = 138$

终点颜色：白色 \rightarrow 浅红色

计算： $W_{Ag^+} = c_{NH_4SCN} \cdot V_{NH_4SCN} \cdot M_{Ag^+} / m_s$

(二) 返滴定法

应用：滴定卤化物中的 X^-

过程反应：滴定前： Ag^+ (过量) + $X^- \rightarrow AgX \downarrow$ (白色) + Ag^+ (剩余量)

终点前： Ag^+ (剩余量) + $SCN^- \rightarrow AgSCN \downarrow$ (白色)

终点时： $SCN^- + Fe^{3+} = Fe(SCN)^{2-}$ (红色)

终点颜色：白色 \rightarrow 浅红色

计算： $W_{X^-} = (c_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} - c_{NH_4SCN} \cdot V_{NH_4SCN}) \cdot M_{X^-} / m_s$

返滴法与直接法的不同之处在于：

- (1) 返滴定中使用了两种标准溶液，增加了一步滴定前的反应；
- (2) 测定结果的算式增加了扣除 Ag^+ 剩余量一项。

二、滴定条件：

(一) 适量指示剂：

每 50~100mL 滴定溶液中常加入 10% 铁铵矾指示剂 2mL。

(二) 控制溶液的酸度

在酸性溶液 ($[AgNO_3] = 0.1 \sim 1 mol/L$) 中进行。

原因： Fe^{3+} 在中性及碱性 ($pH \geq 6$) 溶液中易水解形成棕红色的 $[Fe(H_2O)_5 \cdot OH]^{2+}$ ，影响终点观察，甚至会产生 $Fe(OH)_3$ 沉淀，失去指示剂作用。

(三) 适当振摇

1、直接法：始终要充分振摇锥形瓶，已防止生成的 $AgSCN$ 沉淀吸附被测的 Ag^+ ，致使滴定终点提前，结果偏低。

2、返滴定法中，开始一段时间要充分振摇，防止生成的沉淀吸附 Ag^+ ，近终点时，要轻轻摇动，防止沉淀转化： $AgCl + SCN^- \rightarrow AgSCN + Cl^-$

3、沉淀转化的原因:

由于 AgCl 的溶解度大于 AgSCN 的溶解度, 近终点时, 溶液中游离的 Ag⁺几乎被沉淀完全, 此时激烈振摇, 会促使滴定前生成的 AgCl 沉淀转化为溶解度更小的 AgSCN 沉淀, 增加 SCN⁻标准溶液的消耗量, 致使终点推迟, 结果偏低。

4、防止沉淀转化的措施:

(1) 在生成 AgCl 后, 滴定以前, 加入 1~3mL 硝基苯, 并激烈振摇。

(2) 将 AgCl 从反应溶液中过滤除去。

(3) 滴定开始阶段充分振摇, 接近终点时, 轻轻摇动。

(四) 分离干扰离子

1、强氧化剂、铜盐、汞盐等均能与 SCN⁻起反应, 干扰测定, 应预先除去。

2、在滴定 I⁻时应先加入过量的 AgNO₃ 标准溶液, 再加铁铵矾指示剂, 以防止 Fe³⁺氧化 I⁻, 影响结果。

三、应用范围

1、在酸性溶液中可以测定 Ag⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻等离子, 适用范围比铬酸钾指示剂法更广。

2、在酸性溶液中, Al³⁺, Zn²⁺, Ba²⁺, CO₃²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻等离子不干扰滴定。

3、由于 AgBr, AgI 的溶解度都比 AgSCN 小, 用回滴法测定 Br⁻和 I⁻, 不会发生沉淀转化现象。

四、NH₄SCN 标准溶液的配制和标定:

(一) 0.1mol/LNH₄SCN 标准溶液的配制

先配成近似浓度的溶液:

方法: 于台秤上称取 NH₄SCN 约 8g, 加水溶解成 1000mL 摇匀即可。

(二) 0.1mol/LNH₄SCN 溶液的标定(比较法)

方法: 用移液管精密吸取 0.1mol/LAgNO₃ 标准溶液 25.00mL, 置于 250mL 锥形瓶中, 加水 50mL 以及 6mol/LHNO₃ 溶液 2mL 与 10%铁铵矾指示剂 2mL, 用 NH₄SCN 溶液滴定至溶液显浅红色, 剧烈振摇仍不褪色即为终点。

计算: $c_{\text{NH}_4\text{SCN}} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} / V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$

第四节 吸附指示剂法(法扬斯法)

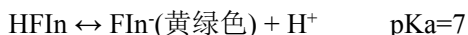
一、滴定原理

吸附指示剂法又称法杨司法, 是以吸附指示剂来确定终点, 常用 AgNO₃ 为标准溶液来测定卤化物的银量法。

吸附指示剂是一类有机染料, 这些染料被吸附在沉淀表面后其分子结构发生变化而变色。

例：以荧光黄为指示剂，用 AgNO_3 标准溶液滴定 NaCl 溶液。

荧光黄：有机弱酸 HFln



根据沉淀吸附原理，在多种离子共存条件下，沉淀对与自身组成相同的离子的吸附能力较强。在滴定终点前，生成的 AgCl 沉淀对被测 Cl^- 的吸附能力要大于对指示剂 Fln^- 的吸附能力，使 AgCl 形成带负电荷的 $\text{AgCl} \cdot \text{Cl}^-$ 胶粒，此时 Fln^- 不能被吸附，溶液仍呈现着指示剂 Fln^- 的黄绿色。在终点时，加入微过量的 AgNO_3 标准溶液使 AgCl 沉淀吸附 Ag^+ 而形成带正电荷的 $\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+$ 胶粒，从而吸附 Fln^- 。 Fln^- 被吸附后，结构发生变化而呈现粉红色，从而指示滴定到达终点。

滴定过程反应：

终点前： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl} \downarrow$ （白色）



终点时： $\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ + \text{Fln}^- \leftrightarrow \text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ \cdot \text{Fln}^-$ （粉红色）

终点颜色：黄绿色 \rightarrow 粉红色

二、滴定条件

（一）控制适宜的酸度

不同指示剂适宜的酸度与指示剂酸性的强弱即解离常数 K_a 的大小有关， K_a 越大，允许的酸度越高。

例如：荧光黄， $\text{pKa}=7$ ，适用于 $\text{pH}=7-10$ 范围内的滴定， $\text{pH}>10.5$ 时， Ag^+ 将沉淀为 Ag_2O ；

曙红， $\text{pKa}=2$ ，在 $\text{pH}=2$ 时还可以滴定。

（二）加入胶体保护剂

在滴定时常加入糊精或淀粉等胶体保护剂，以防止卤化银沉淀凝聚。

（三）选择适当吸附力的指示剂

对吸附指示剂法的要求，沉淀对指示剂的吸附能力要略小于对被测离子的吸附能力（否则会造成终点提前），但也不能太弱，否则将导致终点滞后且变色不敏锐。卤化银对卤离子和几种常用吸附指示剂吸附能力的次序如下：



例如：用 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- 时应选用荧光黄而不选曙红；滴定 Br^- ， SCN^- 时选曙红；滴定 I^- 选二甲基二碘荧光黄。

（四）避免在强光照射下滴定

强光下： $2\text{AgCl} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \uparrow$ 溶液颜色变灰，影响对终点的观察。

三、应用范围：

pH=2-10 范围内, Ag⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻等离子的滴定。

第五节 银量法的应用 (自学)

一、可溶性卤化物含量的测定

{ 有机卤化物
无机卤化物

注意: 测定时, 应根据具体试样的要求, 选择合适的银量法。

例: (1) KI 含量的测定, 可选用铁铵矾指示剂法, 吸附指示剂法 (二甲基二碘荧光黄), 不能用铬酸钾指示剂法。

(2) 天然水中 Cl⁻含量较多时, 用铬酸钾指示剂法, 但当含有 PO₄³⁻, SO₄²⁻, S²⁻等离子时, 则应采用铁铵矾指示剂法。

二、体液中Cl⁻含量的测定

常用铬酸钾指示剂法或铁铵矾指示剂法。

三、有机卤化物的测定

先将有机卤化物适当处理, 使有机卤素变成卤离子, 后采用银量法。处理方法: NaOH 水解法、Na₂CO₃ 熔融法和氧化法等。

四、药物的测定

五、形成不溶性银盐的有机化合物的测定

第八章 重量分析法

第一节 概述

一、定义: 利用沉淀反应, 使被测组分生成难溶的沉淀物, 将沉淀物过滤, 洗涤后, 烘干或灼烧得到组成固定的产物, 再称其质量, 计算被测组分含量的方法。

二、基本原理

(一) 沉淀的形成

沉淀的形成一般要经过晶核形成和晶核长大两个过程。将沉淀剂加入试液中, 当形成沉淀离子浓度的乘积超过该条件下沉淀的溶度积时, 离子通过相互碰撞聚集成微小的晶核, 溶液中的构晶离子向晶核表面扩散, 并沉积在晶核上, 晶核就逐渐长大成沉淀微粒。这种由离子形成晶核, 再进一步聚集成沉淀微粒的速率称为聚集速率。在聚集的同时, 构晶离子在一定晶格中定向排列的速率称为定向速率。如果聚集速率大, 而定向速率小, 即离子很快地聚集来生成沉淀微粒, 却来不及进行

晶格排列，则得到非晶形沉淀。反之，如果定向速率大，而聚集速率小，即离子较缓慢地聚集成沉淀，有足够时间进行晶格排列，则得到晶形沉淀。

（二）沉淀形式和称量形式

1、重量法对沉淀形式的要求

(1)沉淀的溶解度要小，这样才能保证沉淀完全。

根据一般分析结果误差的要求，沉淀的溶解损失不应超过分析天平的称量误差，即0.2 mg。例如测定 Ca^{2+} 时，不能用 H_2SO_4 为沉淀剂，因为 CaSO_4 的溶解度比较大，沉淀作用不可能完全。实际上常采用草酸铵作为沉淀剂，使 Ca^{2+} 生成溶解度很小的 CaC_2O_4 沉淀。

(2)沉淀应易于过滤和洗涤。

颗粒较粗的晶形沉淀，例如 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，在过滤时不会塞住滤纸的小孔，过滤容易，而且其表面积较小，吸附杂质的机会较少，沉淀纯度高，洗涤也比较容易；而颗粒细小的晶形沉淀，如 CaC_2O_4 、 BaSO_4 等，在这些方面就不及粗晶形沉淀，因此在进行沉淀反应时必须选择适当的条件，尽可能使得到的沉淀结晶颗粒大些；如果是无定形沉淀，应注意掌握好沉淀条件，改善沉淀的性质。

(3)沉淀纯度要高，尽量避免混进杂质。

(4)沉淀易转化为称量形式。

2、重量法对称量形式的要求

(1)称量形式必须有确定的组成，这是计算分析结果的依据。

如果称量形式的组成不确定，则无法计算分析结果。例如磷钼酸铵虽然是一种溶解度很小的晶形沉淀，但由于它的组成不定，不能利用它作为测定 PO_4^{3-} 的称量形式，通常采取磷钼酸喹啉作为测定 PO_4^{3-} 的称量形式。

(2)称量形式要十分稳定

不受空气中的水分、 CO_2 和 O_2 等因素的影响，在干燥、灼烧时不易分解等，否则就不适于用作称量形式。

(3)称量形式的摩尔质量要大

少量的待测组分可以得到较大量的称量物质，因而提高分析结果的准确度，减少称量误差。例如，重量法测定 Al^{3+} 时，可以用氨水沉淀为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后灼烧成 Al_2O_3 称量，也可用8-羟基喹啉沉淀为8-羟基喹啉铝 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ 烘干后称量。按这两种称量形式计算，0.100 0 g Al可获得0.188 8 g Al_2O_3 或1.704 0 g $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ 。分析天平的称量误差一般为0.2 mg，显然用8-羟基喹啉重量法测定铝的准确度要比氨水法高。

三、操作方法：

沉淀法步骤是：取样-溶解-沉淀-过滤-洗涤-干燥（或灼烧）至恒重-称量-计算。

（一）影响沉淀溶解度的因素

影响沉淀溶解度的因素很多，如同离子效应、盐效应、酸效应及配位效应等。此外，温度、溶剂、沉淀的颗粒大小和结构，也对溶解度有影响，分别讨论如下。

同离子效应：为了减少溶解损失，当沉淀反应达到平衡后，应加入过量的沉淀剂，以增大构晶离子（与沉淀组成相同的离子）浓度，从而减小沉淀的溶解度。这一效应称为同离子效应（common-ion effect）。

盐效应：在难溶电解质的饱和溶液中，加入其他强电解质，会使难溶电解质的溶解度比同温度时在纯水中的溶解度增大，这种现象称为盐效应（salt effect）。例如在强电解质 KNO_3 的溶液中， AgCl 、 BaSO_4 的溶解度比在纯水中大，而且溶解度随 KNO_3 的浓度增大而增大，当溶液中 KNO_3 的浓度由0增到 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， AgCl 的溶解度由 $1.28\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增到 $1.43\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

酸效应：溶液的酸度对沉淀溶解度的影响，称为酸效应（acid effect）。酸效应的发生主要是由于溶液中 H^+ 浓度的大小对弱酸、多元酸或难溶酸等离解平衡的影响。若沉淀是强酸盐，如 AgCl 、 BaSO_4 等，其溶解度受酸度影响不大。若沉淀是弱酸、多元酸盐或氢氧化物时，酸度增大时，组成的阴离子如 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 和 OH^- 等与 H^+ 结合，降低了阴离子的浓度，使沉淀的溶解度增大。反之，酸度减小时，组成沉淀的金属离子可能发生水解，形成带电荷的 OH^- 配合物，于是降低了阳离子的浓度而增大沉淀的溶解度。下面以计算草酸钙沉淀的溶解度为例，来说明酸度对溶解度的影响。

配位效应：若溶液中存在配位剂，它能与生成沉淀的离子形成配合物，使沉淀溶解度增大，甚至不产生沉淀，这种现象称为配位效应（complexing effect）。

依据以上讨论的共同离子效应、盐效应、酸效应和配位效应对沉淀溶解度的影响程度，在进行沉淀反应时，对无配位反应的强酸盐沉淀，应主要考虑同离子效应和盐效应；对弱酸盐或难溶酸盐，多数情况下应主要考虑酸效应；在有配位反应，尤其在能形成较稳定的配合物，而沉淀的溶解度又不太小时，则应主要考虑配位效应。

除上述因素外，温度、其他溶剂的存在及沉淀本身颗粒的大小和结构，也都对沉淀的溶解度有所影响。

（二）影响沉淀纯度的因素

在重量分析中，要求获得的沉淀是纯净的。但是，沉淀是从溶液中析出的，总会或多或少地夹杂溶液中的其他组分。因此，必须了解沉淀生成过程中混入杂质的各种情况，找出减少杂质混入的方法，以获得合乎重量分析要求的沉淀。

1、共沉淀

当一种难溶物质从溶液中沉淀析出时，溶液中的某些可溶性杂质会被沉淀带下来而混杂于沉淀中，这种现象称为共沉淀(coprecipitation)。例如，用沉淀剂 BaCl_2 沉淀 SO_4^{2-} 时，如试液中有 Fe^{3+} ，则由于共沉淀，在得到的 BaSO_4 沉淀中常含有 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，因而沉淀经过过滤、洗涤、干燥、灼烧后不呈 BaSO_4 的纯白色，而略带灼烧后的 Fe_2O_3 的棕色。因共沉淀而使沉淀玷污，这是重量分析中最重要的误差来源之一。产生共沉淀的原因是表面吸附、形成混晶、吸留和包藏等，其中主要的是表面吸附。

2、后沉淀

后沉淀(postprecipitation)是由于沉淀速率的差异，而在已形成的沉淀上形成第二种不溶物质，这种情况大多发生在特定组分形成的稳定的过饱和溶液中。例如，在 Mg^{2+} 存在下沉淀 CaC_2O_4 时，镁由于形成稳定的草酸盐过饱和溶液而不会立即析出。如果把草酸钙沉淀立即过滤，则沉淀表面上只吸附有少量镁；若把含有 Mg^{2+} 的母液与草酸钙沉淀一起放置一段时间，则草酸镁的后沉淀量将会增多，这可能是由于草酸钙吸附草酸根，而导致草酸镁沉淀。

后沉淀所引入的杂质量比共沉淀要多，且随着沉淀放置时间的延长而增多。因此为防止后沉淀现象的发生，某些沉淀的陈化时间不宜过久。

(三) 沉淀条件的选择

1、晶形沉淀的条件

聚集速率和定向速率这两个速率的相对大小，直接影响沉淀的类型，其中聚集速率主要由沉淀时的条件决定。为了得到纯净而易于分离和洗涤的晶形沉淀，要求有较小的聚集速率，这就应选择适当的沉淀条件。从式(7-13)可知，欲得到晶形沉淀应满足下列条件：

(1)沉淀反应宜在适当稀的溶液中进行。这样可使沉淀过程中溶液的相对过饱和度较小，易于获得大颗粒的晶形沉淀。同时，共沉淀现象减少，有利于得到纯净沉淀。当然，溶液的浓度也不能太稀，如果溶液太稀，由于沉淀溶解而引起的损失可能超过允许的分析误差。因此，对于溶解度较大的沉淀，溶液不宜过分稀释。

(2)沉淀反应在不断搅拌下，慢慢地滴加沉淀剂。这样以免当沉淀剂加入到试液中时，由于来不及扩散，导致局部相对过饱和度太大，易获得颗粒较小、纯度差的沉淀。

(3)沉淀反应应在热溶液中进行。在热溶液中，沉淀的溶解度增大，溶液的相对过饱和度降低，易获得大的晶粒；另一方面又能减少杂质的吸附量，有利于得到纯净的沉淀；此外，升高溶液的温度，可以增加构晶离子的扩散速度，从而加快晶体的成长。为了防止在热溶液中所造成的溶解损失，对溶解度较大的沉淀，沉淀完毕必须冷却，再过滤、洗涤。

(4)陈化陈化就是在沉淀定量完全后，将沉淀和母液一起放置一段时间，这个过程称为“陈化”。当溶液中大小晶体同时存在时，由于微小晶体比大晶体溶解度大，溶液对大晶体已经达到饱和，而对微小晶体尚未达到饱和，因而微小晶体逐渐溶解。溶解到一定程度后，溶液对小晶体为饱和时，对大晶体则为过饱和，于是溶液中的构晶离子就在大晶体上沉积。当溶液浓度降低到对大晶体是饱和溶液时，对小晶体已不饱和，小晶体又要继续溶解。这样继续下去，小晶体逐渐消失，大晶体不断长大，最后获得粗大的晶体。

陈化作用还能使沉淀变得更纯净。这是因为大晶体的比表面较小，吸附杂质小；同时，由于小晶体溶解，原来吸附、吸留或包藏的杂质，将重新溶入溶液中，因而提高了沉淀的纯度。但是，陈化作用对伴随有混晶共沉淀的沉淀反应来说，不一定能提高沉淀纯度；对伴随有后沉淀的沉淀反应，不仅不能提高纯度，反而会降低沉淀纯度。

2、无定形沉淀的条件

无定形沉淀的溶解度一般都很小，所以很难通过减小溶液的相对过饱和度来改变沉淀的物理性质。无定形沉淀的结构疏松，比表面积大，吸附杂质多，又容易胶溶，而且含水量大，不易过滤和洗涤。对于无定形沉淀，主要是设法破坏胶体、防止胶溶、加速沉淀微粒的凝聚，便于过滤和减少杂质吸附。因此无定形沉淀的沉淀条件是：

(1)沉淀反应在较浓的溶液中进行，加入沉淀剂的速度可适当快些。因为溶液浓度大，离子的水合程度较小，得到的沉淀比较紧密。但也要考虑到，此时吸附的杂质多，所以在沉淀完后，需立刻加入大量热水冲稀并搅拌，使被吸附的部分杂质转入溶液。

(2)沉淀反应在热溶液中进行。这样可以防止生成胶体，并减少杂质的吸附作用，还可使生成的沉淀紧密些。

(3)溶液中加入适量的电解质，以防止胶体溶液的生成。但加入的物质应是可挥发性的盐类，如铵盐等。

(4)沉淀完毕后，应趁热过滤，不需陈化。否则，沉淀久置会失水而聚集得更紧密，使已吸附的杂质难以洗去。

无定形沉淀一般含杂质的量较多，如果准确度要求较高时，应当进行再沉淀。

3、均匀沉淀法

为改进沉淀结构，已研究发展了另一种途径的沉淀方法—均相沉淀法：沉淀剂不是直接加入到溶液中，而是通过溶液中发生的化学反应，缓慢而均匀地在溶液中产生沉淀剂，从而使沉淀在整个溶液中均匀地、缓缓地析出。这样可获得颗粒较粗、结构紧密、纯净而易过滤的沉淀。

(四) 沉淀的过滤与干燥

如何使沉淀完全和纯净、易于分离，固然是重量分析中的首要问题，但沉淀以后的各项操作完成得好坏，同样影响分析结果的准确度。下面对过滤、洗涤、干燥或灼烧作简要地叙述。

1、沉淀的过滤

沉淀常用滤纸或玻璃砂芯滤器过滤。对于需要灼烧的沉淀，常用无灰滤纸过滤。滤纸的紧密程度不同，应根据沉淀的性状选用不同的滤纸。一般非晶形沉淀，如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等，应用疏松的快速滤纸过滤，以免过滤太慢；粗粒的晶形沉淀，如 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，可用较紧密的中速滤纸；较细粒的沉淀，如 BaSO_4 、偏锡酸等，应选用最紧密的慢速滤纸，以防沉淀穿过滤纸。

重量分析用的漏斗应为长颈的，锥形顶角应为 60° 。在过滤时，滤纸应紧贴漏斗，这样才能使漏斗颈中充满滤液，利用液柱下坠曳引漏斗内滤液来加速过滤。盛接滤液的烧杯，其内壁应与漏斗颈末端接触，以防滤液溅失。

为了使滤纸不致迅速被沉淀堵塞，应采用倾泻法过滤，即将沉淀上澄清液沿玻棒小心倾入漏斗，尽可能使沉淀留在杯中。

目前烘干法逐渐代替灼烧沉淀的方法，尤其是用有机沉淀剂时，烘干法应用日多。需烘干的沉淀，一般用玻璃砂芯坩埚或玻璃砂芯漏斗过滤。过滤时，将滤器安置在具有橡皮垫圈或有孔塞的抽滤瓶上，连接抽气装置，减压过滤。

用玻璃砂芯滤器前，应将所用玻璃砂芯滤器洗净，并在烘干沉淀的温度下（一般不超过 200°C ）反复烘过，放置干燥器中冷却至室温（约需30 min），准确称量，直至恒重。

用玻璃砂芯滤器进行过滤，和用滤纸一样，要采用倾泻法。对滤液同样要检查是否有穿漏现象。倾泻完清液后，再倾入沉淀浊液过滤。

2、沉淀的洗涤

洗涤沉淀是为了洗去沉淀表面吸附的杂质和混杂在沉淀中的母液。洗涤时要尽量减少沉淀的溶解损失和避免形成胶体，因此需选择合适的洗液。选择洗液的原则是：对于溶解度很小而又不宜成胶体的沉淀，可用蒸馏水洗涤；对于溶解度大的晶形沉淀，可用沉淀剂稀溶液洗涤，但沉淀剂必须是在烘干或灼烧时易挥发或易分解的，例如用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 稀溶液洗涤 $\text{Ca C}_2\text{O}_4$ 沉淀；对于溶解度较小而又可能分散成胶体的沉淀，应采用易挥发的电解质稀溶液洗涤，例如用 NH_4NO_3 稀溶液洗涤 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

用热洗涤液洗涤，则过滤较快，且能防止形成胶体，但沉淀溶解度随温度升高而增大较快的沉淀，则不能用热洗液洗涤。

洗涤开始时，一般仍采用倾泻法，即加适量洗液于盛有沉淀的烧杯中，充分搅和，放置澄清，将澄清液用倾泻法过滤。如此洗涤几次，每次应尽可能将澄清液滗出。洗涤若干次后，可将沉淀转移

到滤纸上。沉淀全部转移后，再洗涤沉淀几次，直到将沉淀洗净。沉淀洗净与否应进行检查，一般是定性检查最后流出的洗液是否还显示某种离子的反应。如用 BaCl_2 沉淀 SO_4^{2-} 生成的 BaSO_4 沉淀，应洗涤到滤液中不含氯离子为止。

洗涤必须连续进行，一次完成，不能将沉淀干涸放置太久。尤其是一些非晶形沉淀，放置凝聚后，就不易洗净。

洗涤沉淀时，既要将沉淀洗净，又不能用过量的洗涤剂，以免增加沉淀的溶解损失。用适当少的洗液，分多次洗涤，每次加洗液前，应尽量使前次洗液流尽，可以提高洗涤效率。

3、沉淀的干燥

干燥是为了除去沉淀中的水分和可挥发物质，使沉淀组成固定为称量形式。

4、沉淀的灼烧

灼烧除为了除掉沉淀中水分和易挥发物以外，有时还为了使沉淀在较高温度分解为组成固定的称量形式。例如沉淀得到的 SiO_2 ，含有化合水（ $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ），经烘干也不易除尽；用动物胶法沉淀的 SiO_2 ，其中尚含有动物胶，必需在高温灼烧，才能除去化合水和动物胶。

灼烧温度一般在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上，因此不能用玻璃砂芯滤器，常用瓷坩埚。若需用氢氟酸处理沉淀，则应用铂坩埚。

灼烧用的瓷坩埚和盖，应预先在灼烧沉淀的高温下灼烧 $15\text{ min} \sim 20\text{ min}$ ，冷却（约需 40 min ），称量，直至恒重。然后用滤纸包好沉淀，放入已灼烧至恒重的坩埚中。再加热烘干、焦化、灼烧至恒重。沉淀灼烧所需的温度和时间，随沉淀不同而异。

坩埚和沉淀经灼烧、称量到达恒重后，即可由沉淀质量计算结果。

四、计算及实例

教案编号	08	
授课题目	滴定分析常用仪器及操作 (选学)	
授课学时	4 课时	
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (<input type="checkbox"/>); 见习 (<input type="checkbox"/>); 实训 (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)	
教学目标	一、了解分析天平的分类、构造及使用方法。 二、熟悉直接称量法和减量称量法。 三、掌握滴定管的分类、洗涤、干燥及操作方法。 四、掌握容量瓶的分类、洗涤、干燥及操作方法。 五、掌握移液管的分类、洗涤、干燥及操作方法。	
教学重点	一、减量称量法的操作要点。 二、滴定管的使用。 三、容量瓶的使用。 四、移液管的使用。	
教学难点	一、减量称量法的操作要点。 二、滴定管的使用。 三、容量瓶的使用。 四、移液管的使用。	
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>); 示教 (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)	
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)
	无 (<input type="checkbox"/>)	
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (<input type="checkbox"/>); 标本 (<input type="checkbox"/>); 实物 (<input type="checkbox"/>); 音像 (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)	
教学过程 时间安排	第一节 1 课时, 第二节 1 课时, 第三节 1 课时, 第四节 1 课时	
思 考 题	无	
作 业	无	
思政元素	1. 滴定分析常用的仪器主要有滴定管、容量瓶、移液管等。这些仪器的使用需要严格遵循操作规范, 体现了科学实验中严谨求实的态度。 2. 滴定管、容量瓶、移液管等仪器在使用前需要进行清洗、干燥和校准。体现了对实验设备的尊重和对实验结果负责的态度, 也反映了精益求精的工作作风。 3. 滴定过程中需要控制滴定速度, 观察颜色变化, 准确判断滴定终点。要求实验者具备高度的专注力和耐心, 体现坚韧不拔、持之以恒的精神。 4. 滴定分析要求准确记录数据, 并进行科学处理, 体现诚信为本的科学道德。	
教学后记		

滴定分析常用仪器及基本操作

第一节 分析天平



一、工作原理：

称量原理是电磁力与物质的重力相平衡。

称量通过支架连杆与一线圈相连，该线圈置于固定的永久磁铁——磁钢之中，当线圈通电时自身产生的电磁力与磁钢磁力作用，产生向上的作用力。该力与称盘中称量物的向下重力达平衡时，此线圈通入的电流与该物重力成正比。利用该电流大小可计量称量物的重量。

二、天平的校准

1、环境温度变化需要校准

由于环境温度的变化会导致电路中磁通量和流经线圈的电流的变化，影响电子天平的称量结果。温差超过一定限度是无法补偿的。这时就需要校准。

2、移动天平要校准

电子天平与机械天平相同之处都是利用平衡原理，不同之处是用电磁力取代了平衡物体重量（重力）的砝码重量（重力）。由于地球引力存在，任何一个有质量的物体其重量都会受到重力加速度的影响。显然，由于重力的影响，用电子天平称量时就无法得到相同的称量结果。这就需要校准技术。

3、校准方法

(1) 外校准：轻按 CAL 键当显示器出现 CAL-时，即松手，显示器就出现 CAL-100 其中“100”为闪烁码，表示校准砝码需用 100g 的标准砝码。此时就把准备好“100g”校准砝码放上称盘，显示器即出现“----”等待状态，经较长时间后显示器出现 100.000g，拿去校准砝码，显示器应出现 0.000g，若出现不是为零，则再清零，再重复以上校准操作。

(2) 内部校准：天平进入校准程序后，通过内置砝码，对天平进行全自动的校准，这个校准程序

可以随时进行。

校准程序：CAL—CAL In—CAL… — CAL dn —右边按钮向下旋转— CAL… — CAL uD
—按钮转回—CAL… — CAL End—— . 0000。自校结束。

电子天平开机显示零点，不能说明天平称量的数据准确度符合测试标准，只能说明天平零位稳定性合格。注意：为了得到准确的校准结果最好重复以上校准操作步骤两次。

三、使用步骤

- 1、**调水平**：天平置于稳定的工作台上，避免振动、气流及阳光照射。称量前观察天平是否水平。水平仪水泡偏移，需调整水平调节脚，使水泡位于水平仪中心。
- 2、**开启显示器**：按 ON 键，显示器全亮，约 2s 后显示称量模式 0.0000。读数时应关上天平门。
- 3、**称量**：称量按“TAR”键，显示为零后，置称量物于秤盘上，待数字稳定及显示器左下角的“0”标志消失后，即可读出称量物的质量值。
- 4、**去皮称量**：按“TAR”键清零，置容器于称盘上，天平显示容器质量，再按“TAR”键，显示零，即去皮称重。再置称量物于容器中，或将称量物（粉末状物或液体）逐步加入容器中直至达到所需质量，待显示器左下角“0”消失，这时显示的是称量物的净质量。
- 5、**使用完天平后，关好天平，取下称量物和容器**。检查天平上下是否清洁，若有脏物，用毛刷清扫干净。罩好防尘布罩，填写天平使用登记簿后方可离开天平室。

四、注意事项

电子天平初次连接到交流电源后，或者在断电相当长时间以后，必须使天平预热最少 30min。只有经过充分预热以后，天平才能达到所需的工作温度。

称量易挥发和具有腐蚀性药品如 NaOH 时，请用烧杯称量，不要用称量纸和滤纸，以免腐蚀和损坏天平,不得称量热的物体。

不要手压天平秤盘和剧烈振动秤盘。不要超重。

每次称完后，请将天平内外以及实验台打扫干净（切勿扫入中央传感器孔），以免影响下一次的使用。并且将自己所用的物品带走包括垃圾纸。

被称的物品不要超过天平的上限，称量较重的物品，待读数稳定后，最好不要超过 1 分钟，否则会使传感系统疲劳，影响天平的灵敏度。

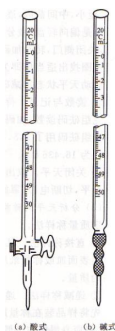
被称的物品尽可能放在秤盘的中央并要求轻放。

第二节 滴定管

滴定管是滴定时用来准确测量流出的滴定剂体积的量器。常量分析用的滴定管容积为 50mL 和

25mL，最小分度值为 0.1mL，读数可估计到 0.01mL。

实验室最常用的滴定管有两种：其下部带有磨口玻璃活塞的酸式滴定管（也称具塞滴定管），如图 (a)所示；另一种是碱式滴定管，它的下端连接橡皮软管，内放玻璃珠，橡皮管下端再连尖嘴玻璃管，见图 (b)。



滴定管

酸式滴定管只能用来盛放酸性、中性或氧化性溶液，不能盛放碱液，磨口玻璃活塞会被碱类溶液腐蚀，放置久了会粘连住。碱式滴定管用来盛放碱液，不能盛放氧化性溶液如 KMnO_4 、 I_2 或 AgNO_3 等，避免腐蚀橡皮管。

近年来又制成了聚四氟乙烯酸碱两用滴定管，其旋塞是用聚四氟乙烯材料做成的，耐腐蚀、不用涂油、密封性好。本书主要介绍前两种滴定管的洗涤和使用方法。

一、滴定管使用前的准备

1、滴定管的洗涤。

无明显油污的滴定管，直接用自来水冲洗。若有油污，则用洗涤剂 and 滴定管刷洗涤，或直接用超声波洗涤器洗涤。

洗涤后，先用自来水将管中附着的洗液冲净，再用蒸馏水洗几次。洗净的滴定管的内壁应完全被水均匀润湿而不挂水珠。

2、活塞涂油和检漏。

酸式滴定管使用前，应检查活塞转动是否灵活而且不漏。如不符合要求，则取下活塞，用滤纸擦干净活塞及塞座。用手指蘸取少量（切勿过多）凡士林，在活塞大头端涂极薄的一层（注意远离活塞孔），在塞座小端内涂少量，把活塞径直插入塞座内，向同一方向转动活塞（不要来回转），直到从外面观察到凡士林均匀透明为止。如果是滴定管的出口管尖堵塞，可先用水充满全管，将出口管尖浸入热水中，温热片刻后，打开活塞，使管内的水流突然冲下，将溶化的油脂带出。最后用小孔胶圈套在玻璃旋塞小头槽内，防止塞子滑出而损坏。

碱式滴定管使用前应检查橡皮管长度是否合适，是否老化变质。要求橡皮管内玻璃珠的大小合适，能灵活控制液滴。如发现不合要求，应重新装玻璃珠和橡皮管。

滴定管使用之前必须严格检查，确保不漏。检查时，将酸式滴定管装满蒸馏水，把它垂直夹在滴定管架上，放置 5min。观察管尖，是否有水滴下，活塞缝隙处是否有水渗出，若不漏，将活塞旋转 180°，静置 5min，再观察一次，无漏水现象即可使用。碱式滴定管只需装满蒸馏水直立 5min，若管尖处无水滴下即可使用。

检查发现漏液的滴定管，必须重新装配，直至不漏，滴定管才能使用。检漏合格的滴定管，需用蒸馏水洗涤 3~4 次。

3、装入溶液和赶气泡。

首先将操作溶液摇匀，使凝结在瓶内壁上的液珠混入溶液。操作溶液应小心地直接倒入滴定管中，不能用其它容器（如烧杯、漏斗等）转移溶液。其次，在加满操作溶液之前，应先用少量此种操作溶液洗滴定管 2~3 次，以除去滴定管内残留的水分，确保操作溶液的浓度不变。倒入操作溶液时，关闭活塞，用左手大拇指和食指与中指持滴定管上端无刻度处，稍微倾斜，右手拿住细口瓶往滴定管中倒入操作溶液，让溶液沿滴定管内壁缓缓流下。每次用约 10mL 操作溶液洗滴定管。用操作溶液洗滴定管时，要注意务必使操作溶液洗遍全管，并使溶液与管壁接触 1~2min，每次都要冲洗滴定管出口管尖，并尽量放尽残留溶液。然后，关闭好酸式滴定管活塞，倒入操作溶液至“0”刻度以上为止。为使溶液充满出口管（不能留有气泡），在使用酸式滴定管时，右手拿滴定管上部无刻度处，滴定管倾斜约 30°，左手迅速打开活塞使溶液冲出，从而可使溶液充满全部出口管。如出口管中仍留有气泡，可重复操作几次。如仍不能使溶液充满，可能是出口管部分未洗涤干净，必须重新洗涤。对于碱式滴定管应注意玻璃珠下方的洗涤。用操作溶液洗涤完后，将其装满溶液垂直地夹在滴定管架上，左手拇指和食指放在稍高于玻璃珠所在的部位，并使橡皮管向上弯曲（见图），出口管斜向上，往一旁轻轻提高挤捏橡皮管，使溶液从管口喷出，再一边捏橡皮管，一边将其放直，这样可排除出口管的气泡，并使溶液充满出口管。注意，橡皮管放直再松开拇指和食指，否则出口管仍会有气泡。排尽气泡后，加入操作溶液使之在“0”刻度以上，再调节液面在 0.00mL 刻度处，备用。如液面不在 0.00mL 时，则应记下初读数。



图 碱式滴定管排气方法

二、滴定管的使用

1、滴定管的操作。

将滴定管垂直地夹于滴定管架上的滴定管夹上。

使用酸式滴定管时，用左手控制活塞，无名指和小指向手心弯曲，轻轻抵住出口管，大拇指在前，食指和中指在后，手指略微弯曲，轻轻向内扣住活塞，手心空握，如图（a）所示。转动活塞时切勿向外（右）用力，以防顶出活塞，造成漏液。也不要过分往里拉，以免造成活塞转动困难，不能自如操作。

使用碱式滴定管时，左手拇指在前，食指、中指在后，三指尖固定住橡皮管中玻璃珠，挤橡皮管内玻璃珠的外侧（以左手手心为内），使其与玻璃珠之间形成一条缝隙，从而放出溶液，见图（b）。注意不能捏玻璃珠下方的橡皮管，当松开手时空气进入而形成气泡，也不要用力捏硬玻璃珠，或使玻璃珠上下移动。

要能熟练自如地控制滴定管溶液流速的技术：①使溶液逐滴连续滴出；②只放出一滴溶液；③使液滴悬而未落（滴定管的管尖，在瓶内靠下时即为半滴。工厂中，熟练的分析工快速旋转一周活塞也可为半滴。）。

2、滴定操作。

滴定通常在锥形瓶中进行，锥形瓶下垫白瓷板作背景，右手拇指、食指和中指捏住瓶颈，瓶底离瓷板约2~3cm。调节滴定管高度，使其下端伸入瓶口约1cm。左手按前述方法操作滴定管，右手用手腕的力量摇动锥形瓶，使瓶内液体逆时针方向作水平圆周运动，边滴加溶液边摇动锥形瓶（注意不要用大臂带动小臂摇，在整个滴定过程中，大臂始终处于放松状态。），见图（c）。

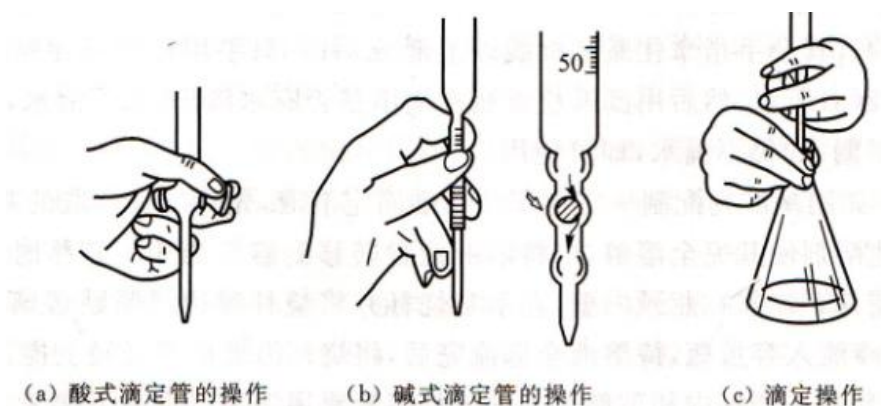


图 滴定管与滴定操作

在整个滴定过程中，左手一直不能离开活塞使溶液自流。摇动锥形瓶时，要注意勿使溶液溅出、勿使瓶口碰滴定管口，也不要使瓶底碰白瓷板，不要前后振动。一般在滴定开始时，无可见的变化，滴定速度可稍快，一般为10 mL/min，即3~4滴/s。滴定到一定时候，滴落点周围出现暂时性的颜

色变化。在离滴定终点较远时，颜色变化立即消逝。临近终点时，变色甚至可以暂时地扩散到全部溶液，不过在摇动 1~2 次后变色完全消逝。此时，应改为滴 1 滴，摇几下。等到必须摇 2~3 次后，颜色变化才完全消逝时，表示离终点已经很近。微微转动活塞使溶液在悬出口管嘴上形成半滴，但未落下，用锥形瓶内壁将其沾下。然后将瓶倾斜把附于壁上的溶液洗入瓶中，再摇匀溶液。如此重复直至刚刚出现达到终点时出现的颜色而又不复消逝为止。一般 30s 内不再变色即达到滴定终点。

每次滴定最好都从读数 0.00 开始，也可以从 0.00 附近的某一读数开始，这样在重复测定时，使用同一段滴定管，可减小误差，提高精密度。

滴定完毕，弃去滴定管内剩余的溶液，不得倒回原瓶。用自来水、蒸馏水冲洗滴定管，并装入蒸馏水到刻度以上，用一小玻璃管套在管口上，保存备用。

3、滴定管读数。

滴定开始前和滴定终了都要读取数值。读数时可将滴定管夹在滴定管夹上，也可以从管夹上取下，用右手大拇指和食指捏住滴定管上部无刻度处，使滴定管自然下垂，两种方法都应使滴定管保持垂直。在滴定管中的溶液形成一个弯液面，无色或浅色溶液的弯液面下缘比较清晰，易于读数。读数时，使弯曲液面的最低点与分度线上边缘的水平面相切，视线与分度线上边缘在同一水平面上，以防止误差。因为液面是球面，改变眼睛的位置会得到不同的读数，见图（a）。

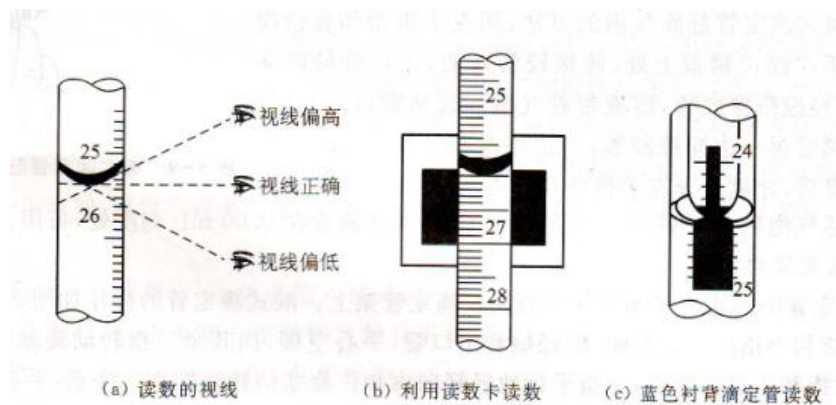


图 滴定管读数

为了便于读数，可在滴定管后衬读数卡。读数卡可用黑纸或涂有黑长方形（约 3cm×1.5 cm）的白纸制成。读数时，手持读数卡就在滴定管背后，使黑色部分在弯液面下约 1mm 处，此时即可看到弯液面的反射层成为黑色，然后读此黑色弯液面下缘的最低点，见图（b）。

在使用带有蓝色衬背的滴定管时，液面呈现三角交叉点，应读取交叉点与刻度相交之点的读数。见图（c）。

颜色太深的溶液，如 KMnO_4 、 I_2 溶液等，弯曲液面很难看清楚，可读取液面两侧的最高点，此时视线应与该点成水平。

必须注意，初读数与终点读数应采用同一读数方法。刚刚添加完溶液或刚刚滴定完毕，不要立即调整零点或读数，而应等 0.5min~1min，以使管壁附着的溶液流下来，使读数准确可靠。读数须准确至 0.01mL。读取初读数前，若滴定管尖悬挂液滴时，应该用锥形瓶外壁将液滴沾去。在读取终读数前，如果出口管尖悬有溶液，此次读数不能取用。

第三节 容量瓶

容量瓶是细颈梨形的平底玻璃瓶，带有玻璃磨口塞或塑料塞。颈上有标线，表示在所指温度下（一般为 20℃），当液体充满到标线时瓶内液体体积。容量瓶主要用于配制标准溶液或试样溶液，也可以用于将一定量的浓溶液稀释成准确体积的稀溶液。通常有 25mL、50mL、100mL、250mL、500mL、1000mL 等数种规格。

一、容量瓶的准备

容量瓶在使用前应先检查瓶塞是否漏水，其方法是加自来水至标线附近，塞紧瓶塞。用食指按住塞子，将瓶倒立 2min，如图（a）所示。



图 容量瓶的操作示意图

用干滤纸沿瓶口缝隙处检查有无水渗出。如果不漏水，将瓶直立，旋转瓶塞 180°，塞紧，再倒立 2min，如仍不漏水，则可使用。

检验合格的容量瓶应洗涤干净。洗涤方法、原则与洗涤滴定管相同。洗净的容量瓶内壁应均匀润湿，不挂水珠，否则必须重洗。

必须保持瓶塞与瓶子的配套，标以记号或用细绳、橡皮筋等把它系在瓶颈上，以防跌碎或其它瓶塞混乱。

二、容量瓶的操作

由固体物质配制溶液时，准确称取一定量的固体物质，置于小烧杯中，加水或其它溶剂使其全

部溶解（如果物质难溶，可盖上表面皿，加热溶解，但须放冷后才能转移），定量转移入容量瓶中。转移时，将玻璃棒伸入容量瓶中，使其下端靠在瓶颈内壁，上端不要碰瓶口，烧杯嘴要紧靠玻璃棒，使溶液沿玻璃棒和内壁流入，如图（b）所示。溶液全部转移后，将玻璃棒稍向上提起，同时使烧杯直立，将玻璃棒放回烧杯。用洗瓶蒸馏水吹洗玻璃棒和烧杯内壁，将洗涤液也转移至容量瓶中。如此重复洗涤多次（至少3次）。完成定量转移后，加水至容量瓶容积的3/4左右时，将容量瓶摇动几周（勿倒转），使溶液初步混匀。然后把容量瓶平放在桌上，慢慢加水到接近标线1cm左右，等1~2min，使粘附在瓶颈内壁的溶液流下。用细长滴管伸入瓶颈接近液面处，眼睛平视标线，加水至弯曲液面最低点与标线相切。立即塞上干燥的瓶塞，按图（c）握持容量瓶的姿势（对于容积小于100mL的容量瓶，只用左手操作即可），将容量瓶倒转，使气泡上升到顶。将容量瓶正立后，再次倒立振荡，如此重复10~20次，使溶液混合均匀。最后放正容量瓶，打开瓶塞，使其周围的溶液流下。重新塞好塞子，再倒立振荡1~2次，使溶液全部充分混匀。

注意不能用手掌握住瓶身，以免体温造成液体膨胀，影响容积的准确性。热溶液应冷却至室温后，才能注入容量瓶中，否则可造成瓶塞粘住，无法打开。配好的溶液如需保存，应转移到试剂瓶中，垫上纸片。容量瓶也不能加热，更不得在烘箱中烘烤。

第四节 移液管（吸管）

吸管是用来准确移取一定体积液体的玻璃量器。

一、分类

吸管分单标线吸管（移液管）和分度吸管（吸量管）两类，见图。

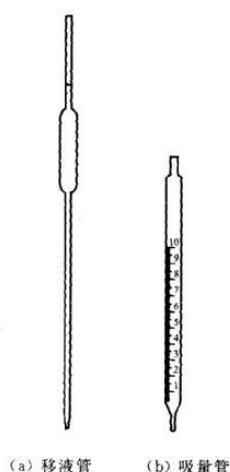


图 吸管

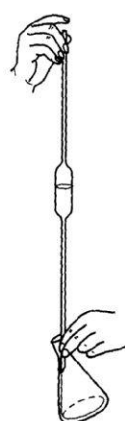


图 放出溶液操作

单标线吸管，用来准确移取一定体积的溶液。吸管上部刻有一标线，此标线是按放出液体的体

积来刻度的。常见的单标线吸管有 5mL、10mL、25mL、50mL 等规格。分度吸管是带有分刻度的移液管，用于准确移取所需不同体积的液体。单标线吸管标线部分管直径较小，准确度较高；分度吸管读数的刻度部分管直径较大，准确度稍差，因此当量取整数体积的溶液时，常用相应大小的单标线吸管而不用分度吸管。分度吸管在仪器分析中配制系列溶液时应用较多。

二、吸管的洗涤

洗涤前要检查吸管的上口和排液嘴，必须完整无损。吸管一般先用自来水冲洗，然后用铬酸洗液洗涤，让洗液布满全管，停放 1~2min，洗液放回原瓶。用洗液洗涤后，沥尽洗液，用自来水充分冲洗，再用蒸馏水洗 3 次。洗好的吸管必须达到内壁与外壁的下部完全不挂水珠，将其放在干净的吸管架上。

三、吸管的操作

移取溶液前，先吹尽管尖残留的水，再用滤纸将吸管尖内、外的水擦去，然后移取待取溶液洗涤 3 次，以确保所移取的操作溶液浓度不变。注意勿使溶液回流，以免稀释及玷污溶液。

移取待取溶液时，将吸管尖插入液面下 1~2cm。吸管尖不应伸入液面太深，以免管外壁粘附过多的溶液；也不应伸入太少，否则液面下降后吸空。当管内液面借洗耳球的吸力而慢慢上升时，吸管尖应随着容器中液面的下降而下降。当管内液面升高到刻度以上时，移去洗耳球，迅速用右手食指堵住管口（食指最好是潮而不湿），将管上提，离开液面。稍松右手食指（使食指的压力减小，注意不要离开管口），用右手拇指及中指轻轻捻转管身，使液面缓慢而平稳地下降，直到溶液弯液面的最低点与刻度上边缘相切，视线与刻度上边缘在同一水平面上，立即停止捻动并用食指按紧管口，保持容器内壁与吸管口端接触，以除去吸附于吸管口端的液滴。取出吸管，立即插入承接溶液的器皿中，使容器倾斜而管直立，松开食指，让管内溶液自由地顺壁流下，最后停靠 30 秒。在整个排放和等待过程中，流液口尖端和容器内壁接触保持不动，如图 所示。对于单标线吸管，待液面下降到吸管尖后，需等待 15s 再取出吸管。

使用分度吸管移取溶液时，吸取溶液和调节液面至上端标线的操作与单标线吸管相同。放液时要用食指控制管口，使液面慢慢下降至所需刻度相切时，按住管口，随即将吸管从接受容器中移开。吸管用完后应立即用自来水冲洗，再用蒸馏水冲洗干净，放在吸管架上备用。