

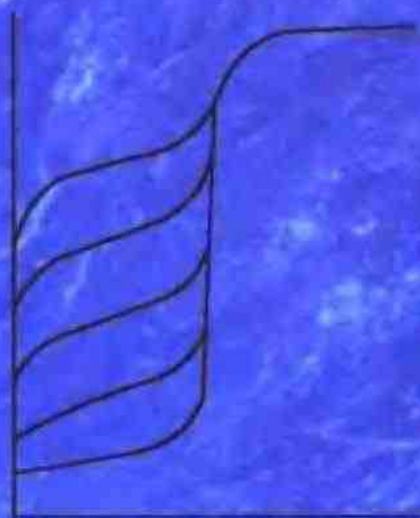


面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

分 析 化 学

(第四版)

武汉大学 主编



高 等 教 育 出 版 社
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

分析化学

(第四版)

武汉大学 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材和教育部理科“九五”规划教材,是普通高等教育“九五”国家级重点教材。本书是在 1995 年出版的《分析化学》(第三版)的基础上修订的。根据国内各院校分析化学教学的实际情况,本书将内容进行了简化,特别是对篇幅较大的酸碱滴定法、络合滴定法等章的内容进行筛选,使其更为精练。将分析试样的制备及分解合并并在定量分析化学概论一节中,分析化学中常用的分离方法增加了超临界萃取及膜分离等新手段,为了提高读者分析问题和解决问题的能力,每章末附有思考题和习题。

本书可作为综合性大学化学系分析化学课程的教材,亦可供高等师范院校和工科院校的有关系科参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学/武汉大学主编. —北京:高等教育出版社,
2000
高等学校教材
ISBN 7-04-007952-6

I. 分… II. 武… III. 分析化学—高等学校—教材 IV.
065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 69024 号

分析化学 (第四版)
武汉大学 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京外文印刷厂

纸张供应 山东高唐纸业集团总公司

版 次 1978 年 8 月第 1 版

开 本 787×960 1/16

2000 年 3 月第 4 版

印 张 22.75

印 次 2000 年 3 月第 1 次印刷

字 数 420 000

定 价 23.90 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究



YD28/10
面向21世纪课程教材



普通高等教育“九五”
国家级重点教材

第四版前言

自 1978 年本书第一版问世至今,已再版多次,受到广大师生及同行的好评,收到良好的教学效果,取得了巨大的社会效益。第二版获国家教委优秀教材一等奖,第三版获国家教委科技进步一等奖及国家科技进步三等奖。

根据国家教委教高(1997)16 号文件,在“九五”期间将出版一批重点教材,作为推进普通高等教育的教材建设与改革的重要举措,要求编者“树立精品意识”。为此,我们根据自己的教学体会和广泛征集兄弟院校的宝贵意见及建议并参阅国内外的现有同类教材,对第三版教材进行了修订。

这一版教材除了保持前几版教材的长处外,还具有以下特点:

1. 为适应教学改革的需要,压缩了篇幅。力求进一步做到语言简练,文字流畅,信息量大,系统性强,便于阅读,避免冗长、重复的文字叙述。

2. 删除陈旧、过时、重复的内容,如:对 pH 计算、滴定曲线、误差计算等内容都进行了删繁就简的处理,尽力贯彻少而精的精神。

3. 增添了反映学科发展动态的内容,如:加强图解法的应用,介绍了固相微萃取、超临界流体萃取和毛细管电泳等新的分离富集方法。

4. 理论进一步联系实际,例题、习题中增加与科学研究、生产实际密切相关的内容,尤其是与环境科学、材料科学、生命科学有关的内容。

5. 增加了对滴定分析共性及其不同点进行总结的内容。

6. 对滴定曲线三段一点式的模式进行改革,代之以滴定曲线方程,以利于使用计算机给出完整的滴定曲线。

本书由武汉大学主编,参加编写的有武汉大学杨代菱(第 1、第 4、第 7 章)、孟凡昌(第 2 章及 5.9 节)、潘祖亭(第 5、第 9 章),中国科学技术大学倪其道(第 3 章),中山大学李攻科(第 6、第 8 章)等同志。全书由杨代菱同志整理定稿。

本书初稿承蒙北京大学常文保教授主审,提出了许多宝贵的修改意见和建议。本书在编写过程中,还得到了许多院校教师的关心和帮助,在此一并致谢。

由于编者的水平有限,对本书存在的缺点和错误,恳请读者批评指正。

编 者

1998 年 8 月

第一版前言

本书是根据 1977 年 10 月高等学校理科化学类教材会议制订的《分析化学》教材编写大纲编写的,作为综合性大学和师范院校化学系分析化学课程的试用教材。

分析化学是化学系的基础课程之一。通过本课程的学习,要求学生掌握分析化学的基本理论,准确树立量的概念,对近代仪器分析方法有所了解,并初步具有分析问题和解决问题的能力。

分析化学的内容非常广泛,但基础分析化学的内容主要是无机化学分析,故本书对“常见离子的基本性质和鉴定”、“酸碱滴定法”、“络合滴定法”、“氧化还原滴定法”、“重量分析和沉淀滴定法”等作了比较全面系统的阐述;在仪器分析方面,重点介绍了“吸光光度法”。以上这些内容是分析化学的基本内容,在教学过程中应有所加强。在这些重点章节中,凡属次要的和用小字排印的内容,供学生参考,可不列为教学内容。此外,根据教材大纲的要求,考虑到教材的适应面要适当广一点,本书还编写了“发射光谱分析法和原子吸收分光光度法”、“电化学分析法”、“其他仪器分析法简介”、“分析化学中常用的分离方法”和“复杂物质分析”等章节。

由于编者水平有限,加以成稿时间仓促,本书还存在不少缺点和错误,希望读者批评指正。

本书由武汉大学主编,参加编写的有武汉大学赵藻藩、陆定安,吉林大学顾念承,中国科学技术大学张懋森,中山大学容庆新、朱锡海,南开大学李谦初、翁永和等同志。参加审稿的有北京大学、复旦大学、兰州大学、南京大学、厦门大学、四川大学、北京师范大学和华北师范大学等院校的同志。

本书最后由武汉大学赵藻藩、陆定安两同志通读整理,北京大学张锡瑜同志校阅。本书在最后整理过程中,还得到北京大学、复旦大学和武汉大学有关同志的具体协助,在此一并致谢。

编 者

1978 年 6 月

第二版前言

本书第一版出版发行以来,收到了一定的教学效果。但随着各校教学工作的深入开展,特别是1980年5月,教育部在长春召开的全国高等学校理科化学教材编审委员会会议上制定了新的教学大纲之后,本书第一版已不能很好地适应新的教学形势的需要。为此,我们于1980年下半年即着手第二版的编写工作。

关于本书第二版的内容,有必要作一些说明:

一、根据新的教学计划的规定,仪器分析将单独设课,因此,本书第一版中的发射光谱分析法和原子吸收分光光度法、电化学分析法及其他仪器分析法简介等三章全部删去。原来承担这几章编写任务的南开大学的同志们,承担了编写《仪器分析》教材的任务,不再参加本书的编写工作。

二、在定性分析中,硫化氢系统分析法是重要的教学内容,故在本书中给予应有的重视。

三、根据新的教学大纲的精神,“误差和数据处理”单独列为一章,故内容有较大程度扩充。

四、酸碱滴定一章的内容作了较大程度调整。在酸碱平衡的处理中,以质子理论为基础,用代数法求解,但也简要地介绍了对数图解法的基本内容。“非水溶液中的酸碱滴定”一节,属于参考内容,教学中一般可不安排。

五、在络合滴定中,关于络合平衡和络合滴定基本理论的处理,广泛地采用了林邦(A. Ringbom)的处理副反应的方法。

本为由武汉大学主编。参加编写的有武汉大学赵藻藩、尹权、彭维豪,吉林大学顾念承,中国科学技术大学张懋森、倪其道,中山大学容庆新、朱锡海等同志,由赵藻藩同志整理定稿。

本书部分章节承北京大学张锡瑜教授、东北师范大学吴立民教授、山东师范大学王明德教授审阅。全书由人民教育出版社文方同志编辑加工。本书在编写过程中,还得到全国各地许多同志们的热情支持和具体帮助。对于他们的关怀和支持,谨致谢忱。

由于编者水平有限,故本书还存在不少缺点和错误。对于本书的缺点错误,希望读者批评指正。

编 者

1982年4月

第三版前言

本书第二版出版以来,在分析化学教学方面发生了许多变化。为了适应教学改革新形势的需要,根据各兄弟院校在使用本教材中提出的意见和建议及1991年10月理科分析化学教材建设会议的精神,我们对本书第二版进行了修订。

关于本书第三版的内容,作如下说明:

一、考虑到国内一些院校分析化学教学的具体情况,我们将定性分析的内容并入实验教材中,原来承担这一章编写任务的吉林大学的同志,参加《分析化学实验》(第三版)的编写工作。

二、为了有利于教学,将“误差和数据处理”一章分为两部分。误差部分的内容移至第一章“定量分析概论”中;数据处理部分的内容单独列为第七章“分析化学中的数据处理”。

三、原第二版“复杂物质分析”,改编为“分析试样的分解和试液制备”,重点介绍了无机试样的制备、分解及试液制备方法,同时也简要介绍了有机试样的分解方法,以及常见非金属元素的测定原理。

四、根据新的教学大纲的精神,定量化学分析讲授54课时。因此,本书第三版将较为次要的内容以小体字排印,作为参考内容,在教学中一般可不安排。

五、为了提高学生分析问题和解决问题的能力,并且做到理论联系实际,每章末附有思考题和习题两个部分。前者着重基本概念的运用,以提高推理判断的能力;后一部分是在重点掌握基本理论的基础上,进行综合性的解题运算。

六、本书第三版贯彻了国家法定计量单位的有关规定。

本书由武汉大学主编,参加编写的有:武汉大学尹权、杨代菱,中国科学技术大学张懋森、倪其道,中山大学容庆新、朱锡海等同志,由尹权同志整理定稿。

赵藻藩教授生前对本书第三版的编写给予了热情的支持和帮助,他对编写本书的指导思想和内容曾提出了许多宝贵的意见,编者对他表示深切的怀念。

本书在编写过程中,还得到了许多院校教师的关心和帮助。在此一并致谢。

限于编者的水平,对于本书存在的缺点和错误,希望读者批评指正。

编 者

1992年6月

符号及缩写

1 英 文

a	1. activity	活度
	2. fraction titrated	滴定分数
a	acid	酸
A	absorbance	吸光度
A_r	relative atomic mass	相对原子质量
AR	analytical reagent	分析(纯)试剂
b	base	碱
$[B]$	equilibrium concentration of species B	形式 B 的平衡浓度
c_B	analytical concentration of substance B	物质 B 的分析浓度
CV	coefficient of variation	变异系数(相对标准偏差)
CBE	charge balance equation	电荷平衡方程
D	distribution ratio	分配比
d	mean deviation	平均偏差
e	electron	电子
E	1. extraction rate	萃取率
	2. electrode potential	电极电势
E^\ominus	standard electrode potential	标准电极电势
$E^{\ominus'}$	conditional electrode potential	条件电位
E_a	absolute error	绝对误差
E_r	relative error	相对误差
ep	end point	终点
EBT	eriochrome black T	铬黑 T
EDTA	ethylenediamine tetraacetic acid	乙二胺四乙酸
f	degree of freedom	自由度

F	stoichiometric factor	化学因数(换算因数)
GR	guaranteed reagent	保证(纯)试剂
I	1. ionic strength 2. electric current 3. luminous intensity	离子强度 电流 光强度
In	indicator	指示剂
K	equilibrium constant	平衡常数
K'	conditional equilibrium constant	条件平衡常数
K°	thermodynamic constant	热力学常数
K^c	concentration constant	浓度常数
K^{mix}	mixed constant	混合常数
K_t	titration constant	滴定常数
K_D	distribution coefficient	分配系数
M	molar mass	摩尔质量
m_B	mass of substance B	物质 B 的质量
MO	methyl orange	甲基橙
MR	methyl red	甲基红
MBE	material balance equation	物料平衡方程
n	1. amount of substance 2. sample capacity	物质的量 样本容量
Ox	oxidation state	氧化态
P	1. probability 2. confidence level	概率 置信水平
PP	phenolphthalein	酚酞
PBE	proton balance equation	质子平衡方程
R	range	极差
Red	reduced state	还原态
Redox	reduction - oxidation	氧化还原
RSD	relative standard deviation	相对标准偏差
RMD	relative mean deviation	相对平均偏差
s	1. sample 2. standard deviation 3. solubility	试样 标准偏差 溶解度
sp	stoichiometric point	化学计量点

t	1. time 2. student distribution	时间 t 分布
T	1. thermodynamic temperature 2. transmittance	热力学温度 透射比
E_t	1. end point error 2. titration error	终点误差 滴定误差
V	1. volt 2. volume	伏特 体积
w	mass fraction	质量分数
XO	xylene orange	二甲酚橙
\bar{x}	mean (average)	平均值
x_T	true value	真值
x_M	median	中位数

2 希 文

α	1. side reaction coefficient 2. buffer capacity 3. significance level	副反应系数 缓冲容量 显著性水平
β	1. buffer index 2. cumulative stability constant	缓冲指数 累积稳定常数
γ	activity coefficient	活度系数
δ	1. distribution fraction 2. population mean deviation	分布分数 总体平均偏差
ϵ	molar absorption coefficient	摩尔吸收系数
λ	wavelength	波长
μ	population mean	总体平均值
ρ	mass density	质量浓度
σ	population standard deviation	总体标准偏差

目 录

符号及缩写	1
绪论	1
1 分析化学的任务和作用	1
2 分析方法的分类	1
3 分析化学发展简史	3
第1章 定量分析化学概论	4
1.1 概述	4
1.2 分析化学中的误差	8
1.3 有效数字及其运算规则	13
1.4 滴定分析法概述	16
思考题	25
习题	27
第2章 酸碱平衡和酸碱滴定法	30
2.1 概述	30
2.2 分布分数 δ 的计算	34
2.3 质子条件与 pH 的计算	37
2.4 对数图解法	51
2.5 酸碱缓冲溶液	56
2.6 酸碱指示剂	62
2.7 酸碱滴定基本原理	65
2.8 终点误差	71
2.9 酸碱滴定法的应用	73
2.10 非水溶液中的酸碱滴定	78
思考题	82
习题	83
第3章 络合滴定法	87
3.1 分析化学中常用的络合物	87
3.2 络合物的平衡常数	92
3.3 副反应系数和条件稳定常数	96

3.4 金属离子指示剂	104
3.5 络合滴定法的基本原理	106
3.6 络合滴定中酸度的控制	114
3.7 提高络合滴定选择性的途径	118
3.8 络合滴定方式及其应用	127
思考题	130
习题	131
第4章 氧化还原滴定法	136
4.1 氧化还原平衡	136
4.2 氧化还原滴定原理	144
4.3 氧化还原滴定的预处理	156
4.4 氧化还原滴定法的应用	158
思考题	169
习题	170
第5章 重量分析法和沉淀滴定法	175
5.1 重量分析法概述	175
5.2 沉淀的溶解度及其影响因素	176
5.3 沉淀的类型和沉淀的形成过程	185
5.4 影响沉淀纯度的主要因素	189
5.5 沉淀条件的选择	193
5.6 有机沉淀剂	196
5.7 重量分析中的换算因数	199
5.8 沉淀滴定法	200
5.9 滴定分析小结	204
思考题	209
习题	210
第6章 吸光光度法	214
6.1 概述	214
6.2 光度分析法的设计	221
6.3 光度分析法的误差	229
6.4 其他吸光光度法和光度分析法的应用	232
思考题	238
习题	238
第7章 分析化学中的数据处理	241
7.1 标准偏差	242
7.2 随机误差的正态分布	245
7.3 少量数据的统计处理	249
7.4 误差的传递	258

7.5 回归分析法	262
7.6 提高分析结果准确度的方法	264
思考题	267
习题	268
第8章 分析化学中常用的分离和富集方法	272
8.1 概述	272
8.2 液-液萃取分离法	276
8.3 离子交换分离法	282
8.4 液相色谱分离法	288
8.5 气浮分离法	292
8.6 一些新的分离和富集方法简介	295
思考题	304
习题	305
第9章 复杂物质的分析示例	307
9.1 硅酸盐分析	307
9.2 铜合金分析	312
9.3 废水试样分析	313
主要参考文献	316
附录	318
表1 常用基准物质的干燥条件和应用	318
表2 弱酸及其共轭碱在水中的解离常数	319
表3 离子的 α 值	321
表4 离子的活度系数	321
表5 常用缓冲溶液	322
表6 酸碱指示剂	323
表7 混合酸碱指示剂	323
表8 络合物的稳定常数	324
表9 羧基络合剂类络合物的稳定常数	329
表10 EDTA 的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值	330
表11 一些络合剂的 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值	331
表12 金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	332
表13 校正酸效应、水解效应及生成酸式或碱式络合物效应后 EDTA 络合物的条件稳定常数	332
表14 铬黑 T 和二甲酚橙的 $\lg \alpha_{In(H)}$ 及有关常数	333
表15 标准电极电势	334
表16 某些氧化还原电对的条件电势 ($E^{\ominus'}$)	337
表17 微溶化合物的溶度积 (18~25℃, $I=0$)	338
表18 相对原子质量表	340

表 19 常见化合物的摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)表	341
主题索引	344

绪 论

1 分析化学的任务和作用

分析化学的任务是确定物质的化学组成,测量各组成的含量以及表征物质的化学结构。它们分别隶属于定性分析、定量分析和结构分析研究的范畴。

分析化学在国民经济的发展,国防力量的壮大,自然资源的开发及科学技术的进步等各方面的作用是举足轻重的。例如,从工业原料的选择、工艺流程的控制直至成品质量检测;从土壤成分、化肥、农药到作物生长过程的研究;从武器装备的生产和研制到刑事犯罪活动的侦破;从资源勘探、矿山开发到三废的处理和综合利用,无一不依赖分析化学的配合。

由于分析化学是一门人们赖以获得物质的组成和结构的信息的科学,而这些信息对于生命科学、材料科学、环境科学和能源科学都是必不可少的,因此,分析化学被称为科学技术的眼睛,是进行科学研究的基础。

2 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求的不同,分析方法可分为许多种类。

2.1 定性分析、定量分析和结构分析

定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、原子团或化合物所组成;定量分析的任务是测定物质中有关成分的含量。结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构。

2.2 无机分析和有机分析

无机分析的对象有无机物,有机分析的对象是有机物。

在无机分析中,组成无机物的元素种类较多,通常要求鉴定物质的组成和测定各成分的含量。在有机分析中,组成有机物的元素种类不多,但结构相当复杂,分析的重点是官能团分析和结构分析。

2.3 化学分析和仪器分析

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,又称经典分析法,主要有重量分析法和滴定分析(容量分析)法等。

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称为物理和物理化学分析法。这类方法都需要较特殊的仪器,通常称为仪器分析法。最主要的仪器分析法有:

1. 光学分析法

根据物质的光学性质所建立的分析方法,主要包括:a. 分子光谱法,例如可见和紫外吸光光度法、红外光谱法、分子荧光及磷光分析法;b. 原子光谱法,例如原子发射光谱法、原子吸收光谱法;c. 其它如激光拉曼光谱法、光声光谱法、化学发光分析等等。

2. 电化学分析法

根据物质的电化学性质所建立的分析方法,主要包括电位分析法、电重量法和库仑法、伏安法和极谱法、电导分析法。

3. 热分析法

根据测量体系的温度与某些性质(如质量、反应热或体积)间的动力学关系所建立的分析方法,主要有热重量法、差示热分析法和测温滴定法。

4. 色谱法

是一种重要的分离富集方法,主要包括气相色谱法、液相色谱法(又分为柱色谱、纸色谱)以及离子色谱法。

近年发展起来的质谱法、核磁共振、X射线、电子显微镜分析以及毛细管电泳等大型仪器分析的分离分析方法使得分析手段更为强大。

2.4 常量分析、半微量分析和微量分析

根据试样的用量及操作规模不同,可分为常量、半微量、微量和超微量分析,分类的大概情况如表1所示。

表 1 各种分析方法的试样用量

方 法	试样质量	试液体积
常量分析	$>0.1\text{ g}$	$>10\text{ mL}$
半微量分析	$0.01\sim0.1\text{ g}$	$1\sim10\text{ mL}$
微量分析	$0.1\sim10\text{ mg}$	$0.01\sim1\text{ mL}$
超微量分析	$<0.1\text{ mg}$	$<0.01\text{ mL}$

根据待测成分含量高低不同,又可粗略分为常量成分(质量分数 $>1\%$),微量成分(质量分数 $0.01\%\sim1\%$)和痕量成分(质量分数 $<0.01\%$)的测定。痕量成分的分析不一定是微量分析,为了测定痕量成分,有时取样千克以上。

2.5 例行分析和仲裁分析

一般化验室日常生产中的分析,称为例行分析。不同单位对分析结果有争论时,请权威的单位进行裁判的分析工作,称为仲裁分析。

3 分析化学发展简史

分析化学有悠久的历史,在科学史上,分析化学曾经是研究化学的开路先锋,它对元素的发现、原子量的测定、定比定律、倍比定律等化学基本定律的确立,矿产资源的勘察利用等,都曾作出重要贡献。

进入 20 世纪,分析化学学科的发展经历了三次巨大的变革。第一次在本世纪初,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,建立了溶液中四大平衡理论,使分析化学由一种技术发展为一门科学。第二次变革发生在第二次世界大战前后,物理学和电子学的发展,促进了各种仪器分析方法的发展,改变了经典分析化学以化学分析为主的局面。

自 20 世纪 70 年代以来,以计算机应用为主要标志的信息时代的到来,促使分析化学进入第三次变革时期。由于生命科学、环境科学、新材料科学发展的需要,基础理论及测试手段的完善,现代分析化学完全可能为各种物质提供组成、含量、结构、分布、形态等等全面的信息,使得微区分析、薄层分析、无损分析、瞬时追踪、在线监测及过程控制等过去的难题都迎刃而解。分析化学广泛吸取了当代科学技术的最新成就,成为当代最富活力的学科之一。

第1章

定量分析化学概论

1.1 概 述

1.1.1 定量分析过程

定量分析的任务是测定物质中某种或某些组分的含量。要完成一项定量分析工作,通常包括以下几个步骤。

1. 取样

根据分析对象是气体、液体或固体,采用不同的取样方法。在取样过程中,最重要的一点是要使分析试样具有代表性,否则分析工作将毫无意义,甚至可能导致得出错误的结论。

2. 试样分解和分析试液的制备

定量化学分析一般采用湿法分析,通常要求将干燥好的试样分解后转入溶液中,然后进行分离及测定。根据试样性质的不同,分解的方法亦不同。

3. 分离及测定

应根据待测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求,选择合适的分析方法。熟悉各种方法的特点,根据它们在灵敏度、选择性及适用范围等方面的差别来正确选择适合不同试样的分析方法是本课程的重要内容之一。

当试样共存组分对待测组分的测定有干扰时,应设法消除。使用掩蔽剂消除干扰在操作上简便易行,而寻找不到合适的掩蔽方法时,必须进行分离。

4. 分析结果的计算及评价

根据分析过程中有关反应的计量关系及分析测量所得数据,计算试样中待测组分的含量。对于测定结果及其误差分布情况,应用统计学方法进行评价。

1.1.2 分析试样的制备及分解

如何获得具有代表性的分析试样并将它们用正确的方法制备成供分析用的试液是这一节要讨论的问题。

1. 分析试样的采集与制备

通常送至分析实验室的试样量是很少的,但它却应该能代表整批物料的平均化学成分。这里以矿石为例,简要介绍试样的采集和制备方法。

首先根据矿石的堆放情况和颗粒的大小来选取合理的取样点及采集量。根据经验公式 $m_Q \geq kd^2$ 可决定所需试样的最小质量 m_Q (单位 kg)。该式中 k 为缩分常数的经验值,试样均匀度越差, k 值越大, k 通常在 0.05 至 $1\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ 之间。 d 为试样的最大粒度(直径,单位 mm)。

将采集到的试样经过多次破碎、过筛、混匀、缩分后才能得到符合分析要求的试样。

破碎分为粗碎、中碎和细碎甚至研磨,以便试样的粒度小到能通过要求的筛孔,标准筛的筛号及筛孔直径的关系列于表 1-1。为了保证试样的代表性,每次破碎后过筛时,应将未通过筛孔的粗粒进一步破碎,直至全部通过筛孔,决不可将粗颗粒弃去,因为它的化学成分可能与细颗粒的不同。

表 1-1 标准筛的筛号及孔径大小

筛号(网目)	3	6	10	20	40	60	80	100	120	140	200
筛孔直径/mm	6.72	3.36	2.00	0.83	0.42	0.25	0.177	0.149	0.125	0.105	0.074

缩分的目的是使粉碎后的试样量逐步减少,一般采用四分法,即将过筛后的试样混匀,堆为锥形后压为圆饼状,通过中心分为四等份,弃去对角的两份。保留的两份是否需要继续缩分,可按上述公式,根据粒度与取样量的关系进行计算。例如:

有试样 20 kg ,粗碎后最大粒度为 6 mm 左右,设 k 值为 $0.2\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$,应保留的试样量为:

$$m_Q \geq 0.2\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2} \times (6\text{ mm})^2; \text{即 } m_Q \geq 7.2\text{ kg}$$

经过一次缩分得: $20\text{ kg} \times \frac{1}{2} = 10\text{ kg}$ 试样,大于 7.2 kg 。若此时要求再破碎至试样粒度不能大于 2 mm ,则

$$m_Q \geq 0.2\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2} \times (2\text{ mm})^2 = 0.8\text{ kg}$$

继续缩分3次,保留试样的量为 $10\text{kg} \times \left(\frac{1}{2}\right)^3 = 1.25\text{ kg}$,可以满足大于0.8 kg的要求。

分析试样要求的粒度与试样的分解难易等因素有关,矿石试样一般要求通过100~200号筛。

2. 试样的分解

在湿法分析中,一般需要将试样分解,使待测组分定量地转入溶液中才能进行分析。在试样分解过程中要防止待测组分的损失,同时还要避免引入干扰测定的杂质。因而应根据不同试样的性质及测定方法来选择适宜的分解方法。若能在分解试样时与干扰组分分离,则能简化测定手续。例如,在测定铝合金中Fe、Mn、Ni时,如用NaOH溶液溶解试样,Fe、Mn、Ni形成氢氧化物沉淀,可以与Al基体分离,避免Al的干扰;又如铬铁矿中铬的测定,若以 Na_2O_2 为熔剂进行熔融,然后用水浸取熔块,Cr被氧化为 CrO_4^{2-} 留在溶液中,而Fe、Mn等形成氢氧化物沉淀与之分离。最常用的分解方法有溶解法和熔融法。

溶解法通常采用的溶剂有水、酸、碱或混合酸。盐酸具有还原性及络合能力,可用来分解金属电位序中氢以前的金属或合金,也可以分解一些碳酸盐及以碱金属、碱土金属为主成分的矿石。硝酸具有氧化性,除某些贵金属及表面易钝化的铝、铬外,绝大部分金属能被硝酸分解。硫酸在浓、热的状态下具有强氧化性及脱水能力,可使有机物分解,也常用来分解多种合金及矿石。利用它的高沸点可以蒸发至冒 SO_3 白烟来除去低沸点的盐酸、氢氟酸、硝酸等。磷酸在高温时形成焦磷酸,具有强络合能力,常用于分解难溶的合金钢及矿石。高氯酸是最强的酸,它在浓、热时具有强氧化性及脱水性,分解能力很强,常用来分解含铬的合金及矿石。HF有很强的络合能力,与Si形成 SiF_4 具挥发性,常与硫酸或硝酸混合使用,在铂金或聚四氟乙烯器皿中分解硅酸盐。NaOH主要用于分解某些具两性的金属(如铝)或氧化物(如 As_2O_3)。王水是浓盐酸和浓硝酸按3:1体积比混合而得的,具有极强的氧化性及分解能力,用于分解一些难溶的贵金属、合金及硫化物矿石。硝酸加高氯酸常常用于分解有机物。

熔融法是将试样与固体熔剂混匀后置于特定材料制成的坩埚中,在高温下熔融,分解试样,再用水或酸浸取融块。熔剂可分为酸性熔剂及碱性熔剂。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 及 KHSO_4 为酸性熔剂,它们分解时产生 SO_3 ,能与碱性氧化物反应,故可分解铁、铝、钛、锆、铌等氧化物矿石,使用石英或铂坩埚熔融。 Na_2CO_3 , NaOH , Na_2O_2 为碱性熔剂,用于分解大多数酸性矿物。当使用NaOH或 Na_2O_2 为熔剂时,只能使用铁、银或刚玉坩埚熔融。

有机试样的分解,通常采用干式灰化法和湿式消化法,前者是将试样置于马弗炉中加高温(400~700℃)分解,有机物燃烧后留下的无机残渣以酸提取后制

备成分析试液。氧瓶燃烧法在干式灰化法中使用较为普遍,它是将试样包在定量滤纸内,用铂丝固定,放入充满氧气的密封烧瓶中燃烧,试样中的卤素、硫、磷及金属元素分别形成卤素离子、硫酸根、磷酸根及金属氧化物而被溶解在吸收液中,可进行分别测定,它具有试样分解完全、操作简便、快速,适用于少量试样的分析等优点。

湿式消化法使用硝酸和硫酸混合物作为溶剂与试样一同加热煮解,对于含有易形成挥发性化合物(如氮、砷、汞等)的试样,一般采用蒸馏法分解。湿式消化的优点是简便、快速,但应注意分解溶剂的纯度,不可因溶剂不纯而引入杂质。

1.1.3 定量分析结果的表示

1. 待测组分的化学表示形式

分析结果通常以待测组分实际存在形式的含量表示。例如,测得试样中氮的含量以后,根据实际情况,以 NH_3 , NO_3^- , N_2O_5 , NO_2^- 或 N_2O_3 等形式的含量表示分析结果。

如果待测组分的实际存在形式不清楚,则分析结果最好以氧化物或元素形式的含量表示。例如,在矿石分析中,各种元素的含量常以其氧化物形式(如 K_2O , Na_2O , CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3 , SO_3 , P_2O_5 和 SiO_2 等)的含量表示;在金属材料 and 有机分析中,常以元素形式(如 Fe , Cu , Mo , W 和 C , H , O , N , S 等)的含量表示。

在工业分析中,有时还用所需要的组分的含量表示分析结果。例如,分析铁矿石的目的是为了寻找炼铁的原料,这时就以金属铁的含量来表示分析结果。

电解质溶液的分析结果,常以所存在离子的含量表示,如以 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- 等的含量表示。

2. 待测组分含量的表示方法

① 固体试样

固体试样中待测组分的含量,通常以质量分数表示,试样中含待测物质 B 的质量以 m_B 表示,试样的质量以 m_s 表示,它们的比称为物质 B 的质量分数,以符号 w_B 表示,即

$$w_B = \frac{m_B}{m_s} \quad (1-1)$$

应当注意的是 m_B 与 m_s 的单位应当一致。在实际工作中通常使用的百分比符号“%”是质量分数的一种表示方法,可理解为“ 10^{-2} ”。例如某铁矿中含铁的质量分数 $w_{\text{Fe}} = 0.5643$ 时,可以表示为 $w_{\text{Fe}} = 56.43\%$ 。

当待测组分含量非常低时,可采用 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (或 10^{-6}), $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (或 10^{-9}) 和 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ (或 10^{-12}) 来表示^①。

② 液体试样

液体试样中待测组分的含量可用下列方式来表示。

a. 物质的量浓度:表示待测组分的物质的量除以试液的体积,常用单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

b. 质量摩尔浓度:表示待测组分的物质的量除以溶剂的质量,常用单位 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

c. 质量分数:表示待测组分的质量除以试液的质量,量纲为 1。

d. 体积分数:表示待测组分的体积除以试液的体积,量纲为 1。

e. 摩尔分数:表示待测组分的物质的量除以试液的物质的量,量纲为 1。

f. 质量浓度:表示单位体积中某种物质的质量,以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 或 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 等表示^①。

③ 气体试样

气体试样中的常量或微量组分的含量,通常以体积分数表示。

1.2 分析化学中的误差

定量分析的任务是准确测定试样中各有关组分的含量,不准确的分析结果会导致产品报废,资源浪费,甚至在科学上得出错误的结论。但是,在分析过程中,即使是技术很熟练的人,用同一方法对同一试样仔细地进行多次分析,也不能得到完全一致的分析结果。这就是说分析过程中误差是客观存在的。因此,在进行定量测定时,必须对分析结果进行评价,判断其准确性,检查产生误差的原因,采取减小误差的有效措施,使测定结果尽量接近真值。

1.2.1 真值(x_T)

某一物理量本身具有的客观存在的真实数值,即为该量的真值。一般说来,真值是未知的,但下列情况的真值可以认为是知道的。

a. 理论真值 如某化合物的理论组成等。

b. 计量学约定真值 如国际计量大会上确定的长度、质量、物质的量单位等等。

c. 相对真值 认定精度高一个数量级的测定值作为低一级的测量值的真

^① $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 过去分别以 ppm, ppb 和 ppt 表示。

值,这种真值是相对比较而言的。如科学实验中使用的标准试样及管理试样中组分的含量等。

1.2.2 平均值(\bar{x})

n 次测量数据的算术平均值 \bar{x} 为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-2)$$

平均值虽然不是真值,但比单次测量结果更接近真值。因而在日常工作中,总是重复测定数次,然后求得平均值。在第七章中将以数理统计方法证明,在没有系统误差时,一组测量数据的算术平均值为最佳值。

1.2.3 中位数(x_M)

一组测量数据按大小顺序排列,中间一个数据即为中位数 x_M 。当测量值的个数为偶数时,中位数为中间相邻两个测量值的平均值。它的优点是能简便直观说明一组测量数据的结果,且不受两端具有过大误差的数据的影响,缺点是不能充分利用数据。

1.2.4 准确度和精密度

分析结果和真实值之间的差值称为误差。误差越小,分析结果的准确度越高。

在实际工作中,分析人员在同一条件下平行测定几次,如果几次分析结果的数值比较接近,表示分析结果的精密度高。精密度表示各次分析结果相互接近的程度。在分析化学中,有时用重复性(repeatability)和再现性(reproducibility)表示不同情况下分析结果的精密度。前者表示同一分析人员在同一条件下所得分析结果的精密度,后者表示不同分析人员或不同实验室之间在各自的条件下所得分析结果的精密度。

精密度高不一定准确度高,因为这时可能存在较大的系统误差。例如甲、乙、丙三人同时测定一铁矿石中 Fe_2O_3 的含量(真实含量^①以质量分数表示为 50.36%),各分析四次,测定结果如下:

^① 严格地说,任何物质的真实含量是不知道的。但人们设法采用各种可靠的分析方法,经过不同实验室、不同人员反复分析,用数理统计方法,确定各成分相对准确的含量,此值称为标准值。一般用以代表该组分的真实含量。这类试样称为标准试样,简称标样。

甲	(一) 50.30 %	乙	(一) 50.40 %	丙	(一) 50.36 %
	(二) 50.30 %		(二) 50.30 %		(二) 50.35 %
	(三) 50.28 %		(三) 50.25 %		(三) 50.34 %
	(四) 50.27 %		(四) 50.23 %		(四) 50.33 %
平均值:	50.29 %		50.30 %		50.35 %

所得分析结果绘于图 1-1 中。

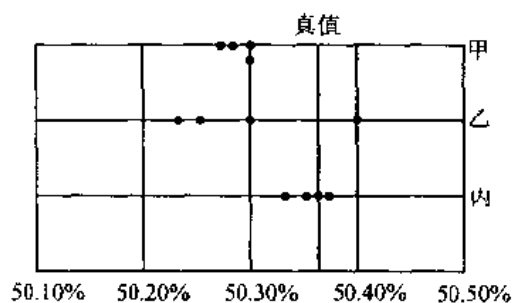


图 1-1 不同分析人员的分析结果

由图 1-1 可见,甲的分析结果的精密度很高,但平均值与真实值相差颇大,说明准确度低;乙的分析结果的精密度不高,准确度也不高;只有丙的分析结果的精密度和准确度都比较高。所以,准确度高一定需要精密度高,但精密度高不一定准确度高。因此,如果一组测量数据的精密度很差,自然失去了衡量准确度的前提。

1.2.5 误差和偏差

测定结果(x)与真实值(x_T)之间的差值称为误差(E),即

$$E = x - x_T \quad (1-3)$$

误差越小,表示测定结果与真实值越接近,准确度越高;反之,误差越大,准确度越低。当测定结果大于真实值时,误差为正值,表示测定结果偏高;反之误差为负值,表示测定结果偏低。

误差可用绝对误差 E_a 和相对误差 E_r 表示。

绝对误差表示测定值与真实值之差。例如测定某铜合金中铜的质量分数,测定结果为 81.18%,已知真实值为 80.13%,则

$$E_a = 81.18\% - 80.13\% = +0.05\%$$

相对误差是指误差在真实值中所占的百分率。例如上面测定铜的结果,其

相对误差为

$$E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\% = \frac{+0.05\%}{80.13\%} \times 100\% \\ = +0.06\%$$

相对误差能反映误差在真实结果中所占的比例,这对于比较在各种情况下测定结果的准确度更为方便。

在实际工作中,一般要进行多次平行测定,以求得分析结果的算术平均值。在这种情况下,通常用偏差来衡量所得分析结果的精密度。偏差(d)表示测定结果(x)与平均结果(\bar{x})之间的差值:

$$d = x - \bar{x} \quad (1-4)$$

一组测量数据中的偏差,必然有正有负,还有一些偏差可能是零。如果将各单次测量值的偏差相加,其和为零。

为了说明分析结果的精密度,以单次测量偏差的绝对值的平均值,即平均偏差 \bar{d} 表示其精密度:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} \quad (1-5)$$

单次测量结果的相对平均偏差为

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-6)$$

1.2.6 极差(R)

一组测量数据中,最大值(x_{\max})与最小值(x_{\min})之差称为极差,又称全距或范围误差。

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (1-7)$$

用该法表示误差,十分简单,适用于少数几次测定中估计误差的范围。它的不足之处是没有利用全部测量数据。

相对极差为

$$\frac{R}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-7a)$$

1.2.7 系统误差和随机误差

在定量分析中,对于各种原因导致的误差,根据其性质的不同,可以区分为

系统误差和随机误差两大类。

1. 系统误差

系统误差是由某种固定的原因所造成的,具有重复性、单向性。系统误差的大小、正负,在理论上说是可以测定的,所以又称可测误差。

根据系统误差的性质和产生的原因,可将其分为以下几类:

a. 方法误差 这种误差是由分析方法本身所造成的。例如,在重量分析中,沉淀的溶解、共沉淀、灼烧时沉淀的分解或挥发等;在滴定分析中,反应进行不完全、干扰离子的影响、化学计量点和滴定终点不符合及发生副反应等,系统地导致测定结果偏高或偏低。

b. 仪器和试剂误差 仪器误差来源于仪器本身不够精确,如砝码质量、容量器皿刻度和仪表刻度不准确等。试剂误差来源于试剂不纯。例如,试剂和蒸馏水中含有被测物质或干扰物质,使分析结果系统偏高或偏低。

c. 操作误差 操作误差是由分析人员所掌握的分析操作与正确的分析操作有差别所引起的。例如,分析人员在称取试样时未注意防止试样吸湿,洗涤沉淀时洗涤过分或不充分,灼烧沉淀时温度过高或过低,称量沉淀时坩埚及沉淀未完全冷却等。

d. 主观误差 又称个人误差。这种误差是由分析人员本身的一些主观因素造成的。例如,分析人员在辨别滴定终点的颜色时,有人偏深,有人偏浅;在读取刻度值时,有时偏高,有时偏低等。在实际工作中,有的人还有一种“先入为主”的习惯,即在得到第一测量值后,再读取第二个测量值时,主观上尽量使其与第一个测量值相符合,这样也容易引起主观误差。主观误差有时列入操作误差中。

2. 随机误差

随机误差又称偶然误差,它是由一些随机的偶然的原因造成的。例如,测量时环境温度、湿度和气压的微小波动等;仪器的微小变化,分析人员对各份试样处理时的微小差别等。这些不可避免的偶然原因,都将使分析结果在一定范围内波动,引起随机误差。由于随机误差是由一些不确定的偶然原因造成的,因而是可变的,有时大,有时小,有时正,有时负,所以随机误差又称不定误差。随机误差在分析操作中是无法避免的。例如一个很有经验的人,进行很仔细的操作,对同一试样进行多次分析,得到的分析结果却不能完全一致,而是有高有低。随机误差的产生难以找出确定的原因,似乎没有规律性,但如果进行很多次测定,便会发现数据的分布符合一般的统计规律。这种规律是“概率统计学”研究的重要内容。

在分析化学中,除系统误差和随机误差外,还有一类“过失误差”。过失误差是指工作中的差错,是由于工作粗枝大叶,不按操作规程办事等原因造成的。例

如读错刻度、记录和计算错误及加错试剂等。在分析工作中,当出现很大误差时,应分析其原因,如确系过失所引起,则在计算平均值时舍去。要特别指出的是:一般情况下,数据的取舍应当由数理统计的结果来决定(见第7章)。

1.2.8 公差

公差是生产部门对于分析结果允许误差的一种表示方法。如果分析结果超出允许的公差范围,称为“超差”,该项分析工作必须重做。公差范围的确定,与诸多因素有关。首先是根据实际情况对分析结果准确度的要求。例如,一般工业分析,允许相对误差在百分之几到千分之几,而相对原子质量的测定,要求相对误差要小得多。其次,公差范围常依试样组成及待测组分含量而不同:组成愈复杂,引起误差的可能性就愈大,允许的公差范围则宽一些。工业分析中,待测组分含量与公差范围的关系如下:

待测组分的质量分数/%	90	80	40	20	10	5	1.0	0.1	0.01	0.001
公差(相对误差)/%	0.3	0.4	0.6	1.0	1.2	1.6	5.0	20	50	100

此外,各主管部门还对每一项具体的分析项目规定了具体的公差范围,往往以绝对误差来表示。例如,对钢中硫含量分析的允许公差范围规定如下:

硫的质量分数/%	≤ 0.020	0.020~0.050	0.050~0.100	0.100~0.200	≥ 0.200
公差(绝对误差)/%	± 0.002	± 0.004	± 0.006	± 0.010	± 0.015

1.3 有效数字及其运算规则

在定量分析中,分析结果所表达的不仅仅是试样中待测组分的含量,还反映了测量的准确程度。因此,在实验数据的记录和结果的计算中,保留几位数字不是任意的,要根据测量仪器、分析方法的准确度来决定。这就涉及到有效数字的概念。

1.3.1 有效数字

在科学试验中,对于任一物理量的测定,其准确度都是有一定限度的。例如读取滴定管上的刻度,甲得到 23.43 mL,乙得到 23.42 mL,丙得到 23.44 mL,这些 4 位数字中,前 3 位数字都是很准确的,第 4 位数字是估计出来的,所以稍有差别。这第 4 位数字称为可疑数字。但它并不是臆造的,所以记录时应该保

留它。这4位数字都是有效数字。具体来说,有效数字就是实际上能测到的数字。

看看下面各数的有效数字的位数:

1.000 8	43.181	5 位
0.100 0	10.98%	4 位
0.038 2	1.98×10^{-10}	3 位
54	0.004 0	2 位
0.05	2×10^5	1 位
3 600	100	位数较含糊

在以上数据中,“0”起的作用是不同的。例如在1.000 8中,“0”是有效数字。在0.038 2中,“0”只起定位作用,不是有效数字,如果将单位缩小100倍,则0.032 8就变成3.28。在0.004 0中,前面3个“0”不是有效数字,后面一个“0”是有效数字。像3 600这样的数字,一般看成是4位有效数字,但它可能是2位或3位有效数字。对于这样的情况,应该根据实际的有效数字位数,分别写成 3.6×10^3 , 3.60×10^3 或 3.600×10^3 较好。

在分析化学计算中,常遇到倍数、分数关系。这些数据不是测量所得到的,可视为无限多位有效数字。而对pH, pM, $\lg c$, $\lg K$ 等对数值,其有效数字的位数仅取决于小数部分(尾数)数字的位数,因整数部分只代表该数的方次。如pH=11.20,换算为 H^+ 浓度时,应为 $[H^+] = 6.3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,有效数字的位数为两位,不是4位。

1.3.2 数字修约规则

在处理数据过程中,涉及到的各测量值的有效数字位数可能不同,因此需要按下面所述的计算规则,确定各测量值的有效数字位数。各测量值的有效数字位数确定之后,就要将它后面多余的数字舍弃。舍弃多余数字的过程称为“数字修约”,目前一般采用“四舍六入五成双”规则。

“四舍六入五成双”规则规定,当测量值中被修约的那个数字等于或小于4时,该数字舍去;等于或大于6时,进位;等于5时,如进位后末位数为偶数则进位,舍去后末位数为奇数则舍去。根据这一规则,将下列测量值修约为两位有效数字时,结果应为:

3.148	3.1
7.397 6	7.4
0.736	0.74
75.5	76

当测量值中被修约的那个数字等于 5 时,如果其后还有数字,则该数字总是比 5 大,在这种情况下,该数字以进位为宜。因此,下列测量值修约为 2 位有效数字时,结果为:

$$\begin{array}{cc} 2.451 & 2.5 \\ 83.5009 & 84 \end{array}$$

修约数字时,只允许对原测量值一次修约到所需要的位数,不能分次修约。例如将 2.549 1 修约为 2 位有效数字,不能先修约为 2.55,再修约为 2.6,而应一次修约为 2.5。

1.3.3 计算规则

几个数据相加或相减时,有效数字位数的保留,应以小数点后位数最少的数字为根据。例如:

$$0.0121 + 25.64 + 1.05782 = ?$$

由于每个数据中最后一位数有 ± 1 的绝对误差,即 0.0121 ± 0.0001 ; 25.64 ± 0.01 ; 1.05782 ± 0.00001 ,其中以 25.64 的绝对误差最大,在加合的结果中总的绝对误差值取决于该数,故有效数字位数应根据它来修约。

$$0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$$

在乘除法运算中,有效数字的位数应与几个数中相对误差最大的数相对应,通常是根据有效数字位数最少的数来进行修约。例如:

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = ?$$

这三个数的相对误差分别为:

$$\pm \frac{1}{121} \times 100\% = \pm 0.8\%$$

$$\pm \frac{1}{2564} \times 100\% = \pm 0.4\%$$

$$\pm \frac{1}{105782} \times 100\% = \pm 0.009\%$$

可见以 0.0121 的相对误差最大,应以它为标准将其它各数均修约为三位有效数字,然后相乘。即

$$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

如果按题中所给数值直接计算,得到 0.328 182 3,最后又不取舍,那是错误的。

在乘除法的运算过程中,经常会遇到9以上的大数,如9.00,9.83等。它们的相对误差约0.1%,与10.08和12.10这些4位有效数字的数值的相对误差接近,所以通常将它们当作4位有效数字的数值处理。

使用计算器作连续运算时,过程中不必对每一步的计算结果进行修约,但应注意根据其准确度要求,正确保留最后结果的有效数字位数。

1.4 滴定分析法概述

滴定分析法主要包括酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法等,它们的基本原理将分别在第2、第3、第4、第5章中讨论。本节主要讨论滴定分析法的一般问题。

1.4.1 滴定分析法的特点和主要方法

滴定分析法^①是将一种已知准确浓度的试剂溶液(标准溶液),滴加到被测物质的溶液中(或者将被测物质的溶液滴加到标准溶液中),直到所加的试剂与被测物质按化学计量关系定量反应为止,然后根据试剂溶液的浓度和用量,计算被测物质的含量。

通常将已知准确浓度的试剂溶液称为“滴定剂”,把滴定剂从滴定管加到被测物质溶液中的过程叫“滴定”,加入的标准溶液与被测物质定量反应完全时,反应即到达了“化学计量点”(stoichiometric point,简称计量点,以sp表示),一般依据指示剂的变色来确定化学计量点,在滴定中指示剂改变颜色的那一点称为“滴定终点”(end point,简称终点,以ep表示)。滴定终点与化学计量点不一定恰好吻合,由此造成的分析误差称为“终点误差”(以 E_t 表示)。

滴定分析简便、快速,可用于测定很多元素,特别是在常量分析中,由于它具有很高的准确度,常作为标准方法使用。

1.4.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式

适合滴定分析法的化学反应,应该具备以下几个条件:

- 反应必须具有确定的化学计量关系,即反应按一定的反应方程式进行。这是定量计算的基础。
- 反应必须定量地进行。
- 必须具有较快的反应速度。对于速度较慢的反应,有时可加热或加入催

^① 滴定分析法又被称为“容量分析法”。

化剂来加速反应的进行。

d. 必须有适当简便的方法确定滴定终点。

凡能满足上述要求的反应,都可用直接滴定法,即用标准溶液直接滴定待测物质。直接滴定法是滴定分析中最常用和最基本的滴定方法。

但是,有些反应不能完全符合上述要求,因而不能采用直接滴定法。遇到这种情况时,可采用下述几种方法进行滴定。

返滴定法:当试液中待测物质与滴定剂反应很慢(如 Al^{3+} 与 EDTA 的反应),或者用滴定剂直接滴定固体试样(如用 HCl 溶液滴定固体 CaCO_3)时,反应不能立即完成,故不能用直接滴定法进行滴定。此时可先准确地加入过量标准溶液,使与试液中的待测物质或固体试样进行反应,待反应完成后,再用另一种标准溶液滴定剩余的标准溶液,这种滴定方法称为返滴定法。对于上述 Al^{3+} 的滴定,于加入过量 EDTA 标准溶液后,剩余的 EDTA 可用标准 Zn^{2+} 或 Cu^{2+} 溶液返滴定;对于固体 CaCO_3 的滴定,于加入过量 HCl 标准溶液后,剩余的 HCl 可用标准 NaOH 溶液返滴定。

有时采用返滴定法是由于某些反应没有合适的指示剂。如在酸性溶液中用 AgNO_3 滴定 Cl^- ,缺乏合适的指示剂,此时可先加过量 AgNO_3 标准溶液,再以三价铁盐作指示剂,用 NH_4SCN 标准溶液返滴过量的 Ag^+ ,出现 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 淡红色即为终点。

置换滴定法:当待测组分所参与的反应不按一定反应式进行或伴有副反应时,不能采用直接滴定法。可先用适当试剂与待测组分反应,使其定量地置换为另一种物质,再用标准溶液滴定这种物质,这种滴定方法称为置换滴定法。例如, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不能用来直接滴定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及其他强氧化剂,因为在酸性溶液中这些强氧化剂将 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 及 SO_4^{2-} 等的混合物,反应没有定量关系。但是, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 却是一种很好的滴定 I_2 的滴定剂,如果在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的酸性溶液中加入过量 KI,使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 还原并产生一定量 I_2 ,即可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 进行滴定。这种滴定方法常用于以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度。

间接滴定法:不能与滴定剂直接起反应的物质,有时可以通过另外的化学反应,以滴定法间接进行测定。例如将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 后,用 H_2SO_4 溶解,再用 KMnO_4 标准溶液滴定与 Ca^{2+} 结合的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,从而间接测定 Ca^{2+} 。

由于返滴定法、置换滴定法、间接滴定法的应用,大大扩展了滴定分析的应用范围。

1.4.3 基准物质和标准溶液

滴定分析中离不开标准溶液,能用于直接配制或标定标准溶液的物质称为基准物质。

基准物质应符合下列要求:

- 试剂的组成与化学式完全相符,若含结晶水,如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等,其结晶水的含量均应符合化学式。
- 试剂的纯度足够高(质量分数在 99.9% 以上)。
- 性质稳定,不易与空气中的 O_2 及 CO_2 反应,亦不吸收空气中的水分。
- 试剂最好有较大的摩尔质量,以减小称量时的相对误差。
- 试剂参加滴定反应时,应按反应式定量进行,没有副反应。

常用的基准物质有纯金属和纯化合物。如 Ag, Cu, Zn, Cd, Si, Ge, Al, Co, Ni, Fe 和 NaCl, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 , 邻苯二甲酸氢钾, 硼砂, As_2O_3 , CaCO_3 等。它们的质量分数一般在 99.9% 以上,甚至可达 99.99% 以上。有些超纯试剂和光谱纯试剂的纯度很高,但这只说明其中金属杂质的含量很低而已,并不表明它的主要成分的质量分数在 99.9% 以上,有时候因为其中含有不定组成的水分和气体杂质,以及试剂本身的组成不固定等原因,使主要成分的质量分数达不到 99.9%,这时就不能用作基准物质了。所以,不可随意认定基准物质。

几种最常用的基准物质的干燥条件和应用列于附录表 1 中。

标准溶液的配制有直接法和标定法。

1. 直接法

准确称取一定量基准物质,溶解后配成一定体积的溶液,根据物质质量和溶液体积,即可计算出该标准溶液的准确浓度。例如,称取 4.903 g 基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 用水溶解后,置于 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,即得 $0.016\ 67\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液。

2. 标定法

有很多物质不能直接用来配制标准溶液,但可将其先配制成一种近似于所需浓度的溶液,然后用基准物质(或已经用基准物质标定过的标准溶液)来标定它的准确浓度。例如,欲配制 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液,先用浓 HCl 稀释配制成浓度大约是 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀溶液,然后称取一定量的基准物质如硼砂进行标定,或者用已知准确浓度的 NaOH 标准溶液进行标定,这样便可求得 HCl 标准溶液的准确浓度。

在实际工作中,有时选用与被分析试样组成相似的“标准试样”来标定标准溶液,以消除共存元素的影响。

1.4.4 滴定分析法计算

滴定分析法中涉及到一系列的计算问题,如标准溶液的配制和标定,滴定剂和待测定物质之间的计量关系及分析结果的计算等。现分别讨论如下。

1. 标准溶液浓度的表示方法

标准溶液的浓度通常用物质的量浓度^①表示。

物质B的物质的量浓度,是指溶液中所含溶质B的物质的量除以溶液的体积,用符号 c_B 表示:

$$c_B = n_B / V \quad (1-8)$$

式中 n_B 表示溶液中溶质B的物质的量,其单位为 mol 或 mmol; V 为溶液的体积,单位可以为 m^3, dm^3 等,在分析化学中,最常用的体积单位为 L(升)或 mL。浓度 c_B 的常用单位为 $mol \cdot L^{-1}$ 。

例如,每升溶液中含 0.2 mol NaOH,其浓度表示为 $c_{NaOH} = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,或者记为 $c(NaOH) = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。又如: $c_{Na_2CO_3} = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,即为每升溶液中含 Na_2CO_3 0.1 mol。

由于物质的量 n_B 的数值取决于基本单元的选择,因此,表示物质的量浓度时,必须指明基本单元。如某硫酸溶液的浓度,由于选择不同的基本单元,其摩尔质量就不同,浓度亦不相同:

$$\begin{aligned} c(H_2SO_4) &= 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) &= 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ c(2H_2SO_4) &= 0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{aligned}$$

由此得出

$$c(B) = \frac{1}{2} c\left(\frac{1}{2}B\right) = 2c(2B)$$

其通式为:

$$c\left(\frac{b}{a}B\right) = \frac{a}{b}c(B) \quad (1-9)$$

基本单元的选择,一般是以化学反应的计量关系为依据的。如反应



由于 $5C_2O_4^{2-} \sim 2MnO_4^-$, 因此 $KMnO_4$ 基本单元选择为 $\frac{1}{5}KMnO_4$, $H_2C_2O_4$ 则为 $\frac{1}{2}H_2C_2O_4$ 。

在生产单位的例行分析中,为了简化计算常用滴定度表示标准溶液的浓度。

^① 物质的量浓度,过去称为“克分子浓度”或“体积摩尔浓度(M)”。按照“国际单位制(SI)”及“中华人民共和国法定计量单位”的规定,应称为物质的量浓度,简称浓度。

滴定度是指每毫升滴定剂溶液相当于被测物质的质量(克或毫克)或质量分数。例如,若每毫升 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液恰好能与 $0.005\,000\text{ g Fe}^{2+}$ 反应,则可表示为 $T_{\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.005\,000\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。如果在滴定中消耗该 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 21.50 mL ,则被滴定溶液中铁的质量为

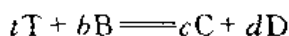
$$m_{\text{Fe}} = 0.005\,000\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} \times 21.50\text{ mL} = 0.107\,5\text{ g}$$

滴定度与物质的量浓度可以换算,上例中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的物质的量浓度为:

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{T \times 10^3\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}}{M_{\text{Fe}} \times 6} = 0.014\,92\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2. 滴定剂与被滴物质之间的计量关系

设滴定剂 T 与被滴物质 B 有下列反应:



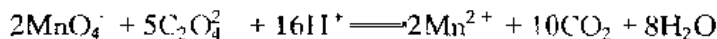
则被滴物质的物质的量 n_{B} 与滴定剂的物质的量 n_{T} 之间的关系,可以通过两种方式求得。

a. 根据滴定反应中 T 与 B 的化学计量数比^① 求出。由反应式可知,被滴物质的物质的量 n_{B} 与滴定剂的物质的量 n_{T} 之间有下列关系:

$$n_{\text{B}} = \frac{b}{t} n_{\text{T}} \quad \text{或} \quad n_{\text{T}} = \frac{t}{b} n_{\text{B}} \quad (1-10)$$

则 $\frac{b}{t}$ 或 $\frac{t}{b}$ 称为化学计量数比。

例如在酸性溶液中,用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为基准物质标定 KMnO_4 溶液的浓度时,滴定反应为



即可得出

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

b. 根据等物质的量规则计算。上例中,根据反应式,选择 KMnO_4 的基本单元为 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的基本单元为 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。由等物质的量规则可得:

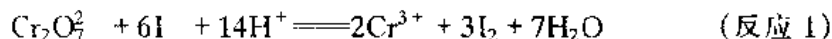
$$n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$$

^① “化学计量数比”也被称为“摩尔比”。

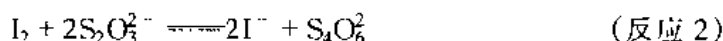
$$5n(\text{KMnO}_4) = 2n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

同样可得出:
$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5}n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

在置换滴定法和间接滴定法中,涉及到两个以上的反应,此时应从总的反应中找出实际参加反应的物质的量之间的关系。例如在酸性溶液中以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为基准物质,标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度时,其中包括了两个反应:首先是在酸性溶液中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与过量的 KI 反应析出 I_2 ,



然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定析出的 I_2 。



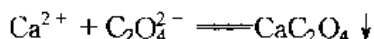
在反应(1)中, I^- 被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化为 I_2 ,但在反应(2)中, I_2 又被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 还原为 I^- 。因此,实际上总反应相当于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。将反应(2)的系数乘以 3,再与反应(1)合并,得到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在反应中的计量数为 $\frac{1}{6}$,即

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

若按等物质的量规则计算,确定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作为基本单元,则 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的基本单元为 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。故

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 6n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

又如:以 KMnO_4 间接法测定 Ca^{2+} ,先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ,过滤,洗涤后,将纯净的 CaC_2O_4 沉淀溶解于酸中,再以 KMnO_4 标准溶液滴定生成的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。反应式为:



由反应式可得出, Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应的化学计量数比为 1; KMnO_4 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应的化学计量数比为 $\frac{5}{2}$,因此可得到

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{5}{2}n(\text{KMnO}_4)$$

3. 标准溶液浓度的计算

a. 直接配制法 设基准物质 B 的摩尔质量为 $M_B(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$,质量为

$m_B(\text{g})$, 则物质 B 的物质的量为

$$n_B = m_B / M_B \quad (1-11)$$

若将其配制成体积为 $V_B(\text{L})$ 的标准溶液, 它的浓度为

$$c_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B}{V_B M_B} \quad (1-11a)$$

b. 标定法 设以浓度为 $c_T(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的标准溶液滴定体积为 $V_B(\text{mL})$ 的物质 B 的溶液。若在化学计量点时, 用去标准溶液的体积为 $V_T(\text{mL})$, 则滴定剂和物质 B 的物质的量分别为

$$n_T = c_T V_T \quad (1-12a)$$

$$n_B = c_B V_B \quad (1-12b)$$

设滴定反应的化学计量数比为 $\frac{b}{t}$, 由(1-10)式得:

$$n_B = \frac{b}{t} n_T \quad (1-13)$$

将(1-12a)及(1-12b)式代入(1-13)式得出

$$c_B V_B = \frac{b}{t} c_T V_T \quad (1-13a)$$

若已知 c_T , V_T 及 V_B , 则可求出 c_B

$$c_B = \frac{b}{t} c_T \frac{V_T}{V_B} \quad (1-13b)$$

若已知物质 B 的摩尔质量为 M_B , 则可由(1-11), (1-12b)和(1-13a), 求出物质 B 的质量 m_B

$$m_B = n_B M_B = \frac{b}{t} c_T V_T M_B \quad (1-14a)$$

若以基准物质标定标准溶液, 设所称基准物质的质量为 m_T , 其摩尔质量为 M_T , 则计算公式为

$$c_B V_B = \frac{b}{t} \frac{m_T}{M_T} \quad (1-14b)$$

4. 待测组分含量的计算

设试样的质量为 $m_s(\text{g})$, 测得其中待测组分 B 的质量为 $m_B(\text{g})$, 则待测组分在试样中的质量分数 w_B 为

$$w_B = m_B / m_s \quad (1-15)$$

将(1-14a)式代入上式,得到

$$w_B = \frac{\frac{b}{t} c_T V_T M_B}{m_s} \quad (1-16)$$

在进行滴定分析计算时应注意,滴定体积 V_T 一般以 mL 为单位,而浓度 c_T 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,因此必须将 V_T 的单位由 mL 换算为 L,即乘以 10^{-3} 。

前面已经介绍,若用百分数表示质量分数,则将质量分数乘以 100% 即可。

5. 滴定分析计算示例

例 1 准确称取基准物质 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1.471 g,溶解后定量转移至 250.0 mL 容量瓶中。问此 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度为多少?

解 按(1-11a)式计算

$$\begin{aligned} M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} &= 294.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} &= \frac{1.471 \text{ g} / 294.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.2500 \text{ L}} = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

例 2 欲配制 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 标准溶液 500 mL,问应称取基准 Na_2CO_3 多少克?

解 $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \\ &= 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.5000 \text{ L} \times 106.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.300 \text{ g} \end{aligned}$$

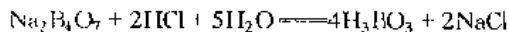
例 3 有 $0.1035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液 500 mL,欲使其浓度恰好为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问需加水多少毫升?

解 设应加水的体积为 $V(\text{mL})$,根据溶液稀释前后其溶质的物质的量相等的原则:

$$\begin{aligned} 0.1035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 500 \text{ mL} &= (500 \text{ mL} + V) \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ V &= \frac{(0.1035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \times 500 \text{ mL}}{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 17.5 \text{ mL} \end{aligned}$$

例 4 为标定 HCl 溶液,称取硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0.4710 g,用 HCl 溶液滴定至化学计量点,消耗 25.20 mL。求 HCl 溶液的浓度。

解 反应式为



故

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} &= 2n_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \\ c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} &= \frac{2m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} \end{aligned}$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2 \times 0.4710 \text{ g}}{381.36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 25.20 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.09802 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例5 称取铁矿石试样 0.5000 g, 将其溶解, 使全部铁还原成亚铁离子, 用 0.01500 mol·L⁻¹ K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定至化学计量点时, 用去 K₂Cr₂O₇ 标准溶液 33.45 mL。求试样中 Fe 和 Fe₂O₃ 的质量分数各为多少?

解 Fe²⁺ 与 K₂Cr₂O₇ 的反应为



K₂Cr₂O₇ 的基本单元定为 $\frac{1}{6}$ K₂Cr₂O₇, Fe²⁺ 的基本单元就是 Fe²⁺。由 (1-9) 式 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 6c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, 故 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.01500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 6 = 0.09000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。则

$$\begin{aligned} w(\text{Fe}) &= \frac{n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe})}{m_s} \\ &= \frac{n\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot M(\text{Fe})}{m_s} \\ &= \frac{c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe})}{m_s} \\ &= \frac{0.09000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 33.45 \times 10^{-3} \text{ L} \times 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.5000 \text{ g}} \\ &= 0.3363 \end{aligned}$$

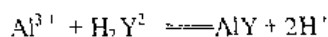
若以 Fe₂O₃ 形式计算质量分数, 由于每个 Fe₂O₃ 分子中有两个 Fe 原子, 对同一试样存在如下关系式:

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} n(\text{Fe})$$

$$\begin{aligned} \text{则 } w(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_s} = \frac{n(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_s} \\ &= \frac{\frac{1}{2} n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_s} \\ &= \frac{\frac{1}{2} n\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_s} \\ &= \frac{\frac{1}{2} 0.09000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 33.45 \times 10^{-3} \text{ L} \times 159.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.5000 \text{ g}} \\ &= 0.4808 \end{aligned}$$

例6 称取含铝试样 0.2000 g, 溶解后加入 0.02082 mol·L⁻¹ EDTA 标准溶液 30.00 mL, 控制条件使 Al³⁺ 与 EDTA 络合完全。然后以 0.02012 mol·L⁻¹ Zn²⁺ 标准溶液返滴定, 消耗 Zn²⁺ 溶液 7.20 mL, 计算试样中 Al₂O₃ 的质量分数。

解 EDTA(H_2Y^{2-})滴定 Al^{3+} 的反应式为



故

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2} n_{\text{Al}} = \frac{1}{2} n_{\text{EDTA}}$$

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{1}{2} (0.02082 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30.00 \times 10^{-3} \text{ L} - 0.02012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 7.20 \times 10^{-3} \text{ L}) \times 102.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.2000 \text{ g}} \\ = 0.1223$$

例7 计算 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液对 Fe 和 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 的滴定度。

解 从例5可知, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 Fe^{2+} 反应的化学计量数为 $\frac{1}{6}$, 因此每毫升 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的物质的量相当于 Fe 的物质的量乘以 $\frac{1}{6}$ 。即

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{T_{\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{Fe}}} \times \frac{1}{6} \times 1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$T_{\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times M_{\text{Fe}} \times 6}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 6}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} \\ = 0.006702 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

同理

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 3}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 159.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} \\ = 0.009582 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$T_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 231.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} \\ = 0.009260 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

思考题

1. 为了探讨某江河地段底泥中工业污染物的聚集情况,某单位于不同地段采集足够量的原始平均试样,混匀后,取部分试样送交分析部门。分析人员称取一定量试样,经处理后,用不同方法测定其中有害化学成分的含量。试问这样做对不对?为什么?

2. 镍币中含有少量铜、银。欲测定其中铜、银的含量,有人将镍币的表层擦洁后,直接用稀 HNO_3 溶解部分镍币制备试液。根据称量镍币在溶解前后的质量之差,确定试样的质量。然后用不同的方法测定试液中铜、银的含量。试问这样做对不对?为什么?

3. 怎样溶解下列试样:

锡青铜,高钨钢,纯铝,银币,玻璃(不测硅)。

4. 下列试样宜采用什么熔剂和坩埚进行熔融:

铬铁矿,金红石(TiO_2),锡石(SnO_2),陶瓷

5. 欲测定锌合金中 Fe, Ni, Mg 的含量,应采用什么溶剂溶解试样?

6. 欲测定硅酸盐中 SiO_2 的含量;硅酸盐中 Fe, Al, Ca, Mg, Ti 的含量。应分别选用什么方法分解试样?

7. 分解无机试样和有机试样的主要区别有哪些?

8. 误差的正确定义是(选择一个正确答案):

- a. 某一测量值与其算术平均值之差; b. 含有误差之值与真值之差;
c. 测量值与其真值之差; d. 错误值与其真值之差

9. 误差的绝对值与绝对误差是否相同?

10. 常量滴定管可估计到 $\pm 0.01 \text{ mL}$, 若要求滴定的相对误差小于 0.1% , 在滴定中, 耗用体积应控制为多少?

11. 微量分析天平可称准至 $\pm 0.001 \text{ mg}$, 要使称量误差不大于 0.1% , 至少应称取多少试样?

12. 下列情况各引起什么误差? 如果是系统误差, 应如何消除?

- a. 砝码腐蚀;
b. 称量时, 试样吸收了空气中的水分;
c. 天平零点稍有变动;
d. 读取滴定管读数时, 最后一位数字估测不准;
e. 以含量为 98% 的金属锌作为基准物质标定 EDTA 溶液的浓度;
f. 试剂中含有微量待测组分;
g. 重量法测定 SiO_2 时, 试液中硅酸沉淀不完全;
h. 天平两臂不等长.

13. 下列数值各有几位有效数字?

$0.072, 36.080, 4.4 \times 10^{-5}, 6.023 \times 10^{23}, 100.998, 1.000.00, 1.0 \times 10^3, \text{pH} = 5.2$ 时的 $[\text{H}^+]$.

14. 某人用差示光度分析法分析药物含量, 称取此药物试样 0.0520 g , 最后计算此药物的质量分数为 96.24% 。问该结果是否合理? 为什么?

15. 将 0.0089 g BaSO_4 换算为 Ba。问计算时下列换算因数中, 选择哪一个较为恰当:
 $0.59, 0.588, 0.5884$ 。

16. 用加热法驱除水分以测定 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的含量。称取试样 0.2000 g , 已知天平称量误差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$, 试问分析结果应以几位有效数字报出?

17. 今欲配制 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 500 mL , 所用天平的准确度为 $\pm 0.1 \text{ mg}$, 若相对误差要求为 $\pm 0.1\%$, 问称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 时, 应准确称取到哪一位?

18. 标定碱标准溶液时, 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $M = 204.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和二水合草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M = 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 都可以作为基准物质, 你认为选择哪一种更好? 为什么?

19. 用基准 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液时, 下列情况会对 HCl 的浓度产生何种影响(偏高、偏低或没有影响)?

- a. 滴定时速度太快, 附在滴定管壁的 HCl 来不及流下来就读取滴定体积;
b. 称取 Na_2CO_3 时, 实际质量为 0.1834 g , 记录时误记为 0.1824 g ;
c. 在将 HCl 标准溶液倒入滴定管之前, 没有用 HCl 溶液荡洗滴定管;

- d. 锥形瓶中的 Na_2CO_3 用蒸馏水溶解时,多加了 50mL 蒸馏水;
- e. 滴定开始之前,忘记调节零点, HCl 溶液的液面高于零点;
- f. 滴定管活塞漏出 HCl 溶液;
- g. 称取 Na_2CO_3 时,撒在天平盘上;
- h. 配制 HCl 溶液时没有混匀。

20. 假设用 HCl 标准溶液滴定不纯的 Na_2CO_3 试样,若出现 19 题中所述的情况,将会对分析结果产生何种影响?

21. 若将 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基准物质不密封,长期置于放有干燥剂的干燥器中,用它标定 NaOH 溶液的浓度时,结果是偏高,偏低,还是无影响?

22. 有 6.00 g NaH_2PO_4 及 8.197 g Na_3PO_4 的混合物,加入少量水溶解,加入 2.500 mol·L⁻¹ HCl 40.0 mL。问所得溶液为酸性、中性,还是碱性?

习 题

1. 某矿石的最大颗粒直径为 10mm,若其 k 值为 $0.1 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$,问至少应采取多少试样才具有代表性?若将该试样破碎,筛分后全部通过 10 号筛,应筛分几次?若要求最后获得的分析试样不超过 100 g,应使试样通过几号筛?

(10kg, 5 次, 20 号筛)

2. 用氧化还原滴定法测得 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中铁的质量分数为 20.01%, 20.03%, 20.04%, 20.05%。计算:

a. 平均值; b. 中位数; c. 单次测量值的平均偏差; d. 相对平均偏差; e. 极差; f. 相对极差。

(20.03%, 20.04%, 0.012%, 0.06%, 0.04%, 0.2%)

3. 用沉淀滴定法测定纯 NaCl 中氯的质量分数,得到下列结果: 59.82%, 60.06%, 60.46%, 59.86%, 60.24%。计算: a. 平均结果; b. 平均结果的绝对误差; c. 相对误差; d. 中位数; e. 平均偏差; f. 相对平均偏差。

(60.09%, -0.57%, 0.94%, 60.06%, 0.21%, 0.35%)

4. 按照有效数字运算规则,计算下列算式:

a. $213.64 + 4.402 + 0.3244$;

b. $\frac{0.1000 \times (25.00 - 1.52) \times 246.47}{1.0000 \times 1.000}$;

c. $\frac{1.5 \times 10^{-5} \times 6.11 \times 10^{-8}}{3.3 \times 10^{-5}}$;

d. $\text{pH} = 0.03$, 求 H^+ 浓度。

(218.36, 0.5788, 2.8×10^{-8} , $0.93 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

5. 某试样中含 MgO 约 30%, 用重量法测定时, Fe^{3+} 产生共沉淀, 设试液中的 Fe^{3+} 有 1% 进入沉淀。若要求测定结果的相对误差小于 0.1%, 求试样中 Fe_2O_3 允许的最高质量分数为多少?

(4.3%)

6. 某含 Cl⁻ 试样中含有 0.10% Br^- , 用 AgNO_3 进行滴定时, Br^- 与 Cl^- 同时被滴定, 若全

部以 Cl^- 计算,则结果为 20.0%。求称取的试样为下列质量时, Cl^- 分析结果的绝对误差及相对误差:a. 0.100 0 g,b. 0.500 0 g,c. 1.000 0 g。

(0.044%, 0.22%, 与称样质量无关。)

7. 某试样中含有约 5% 的 S,将 S 氧化为 SO_4^{2-} ,然后沉淀为 BaSO_4 。若要求在一台灵敏度为 0.1 mg 的天平上称量 BaSO_4 的质量时可疑值不超过 0.1%,问必须称取试样多少克?

(0.6 g)

8. 用标记为 $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 标准溶液标定 NaOH 溶液,求得其浓度为 $0.101\ 8\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,已知 HCl 溶液的真实浓度为 $0.099\ 9\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,标定过程中其他误差均较小,可以不计,求 NaOH 溶液的真实浓度

($0.101\ 7\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

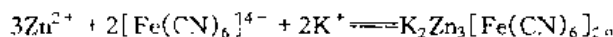
9. 称取纯金属锌 0.325 0 g,溶于 HCl 后,稀释到 250 mL 容量瓶中。计算 Zn^{2+} 溶液的浓度。

($0.019\ 88\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

10. 有 $0.098\ 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 480 mL,现欲使其浓度增至 $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,问应加入 $0.500\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液多少毫升?

(2.16 mL)

11. 在 500 mL 溶液中,含有 9.21 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。计算该溶液的浓度及在以下反应中对 Zn^{2+} 的滴定度:



($0.050\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $4.90\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)

12. 要求在滴定时消耗 $0.2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液 25~30 mL。问应称取基准试剂邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)多少克?如果改用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作基准物质,又应称取多少克?

(1.0~1.2 g, 0.3~0.4 g)

13. 欲配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液用于在酸性介质中标定 $0.02\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液,若要使标定时,两种溶液消耗的体积相近。问应配制多大浓度的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液?配制 100 mL 这种溶液应称取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 多少克?

($0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 0.7 g)

14. 含 S 有机试样 0.471 g,在氧气中燃烧,使 S 氧化为 SO_2 ,用预中和过的 H_2O_2 将 SO_2 吸收,全部转化为 H_2SO_4 ,以 $0.108\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 标准溶液滴定至化学计量点,消耗 28.2 mL。求试样中 S 的质量分数。

(10.3%)

15. 将 50.00 mL $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入到 1.000 g 含 NaF 的试样溶液中,过滤、洗涤。滤液及洗液中剩余的 Ca^{2+} 用 $0.050\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 滴定,消耗 24.20 mL。计算试样中 NaF 的质量分数。

(31.83%)

16. 0.250 0 g 不纯 CaCO_3 试样中不含干扰测定的组分。加入 25.00 mL $0.260\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶解,煮沸除去 CO_2 ,用 $0.245\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液返滴过量酸,消耗 6.50 mL。计算试样中 CaCO_3 的质量分数。

(0.982 4)

17. 今有 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 纯试剂一瓶, 设不含其它杂质, 但有部分失水变为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 测定其中 Mg 含量后, 全部按 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计算, 得质量分数为 100.96%。试计算试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数。

(12.18%)

18. 不纯 Sb_2S_3 0.251 3 g, 将其在氧气流中灼烧, 产生的 SO_2 通入 FeCl_3 溶液中, 使 Fe^{3+} 还原至 Fe^{2+} , 然后用 $0.020\,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液滴定 Fe^{2+} , 消耗 KMnO_4 溶液 31.80 mL。计算试样中 Sb_2S_3 的质量分数, 若以 Sb 计, 质量分数又为多少?

(71.66%, 51.35%)

19. 已知在酸性溶液中, Fe^{2+} 与 KMnO_4 反应时, 1.00 mL KMnO_4 溶液相当于 0.111 7 g Fe, 而 1.00 mL $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液在酸性介质中恰好与 0.20 mL 上述 KMnO_4 溶液完全反应。问需要多少毫升 $0.200\,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液才能与上述 1.00 mL $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液完全中和?

(1.50 mL)

20. 用纯 As_2O_3 标定 KMnO_4 溶液的浓度。若 0.211 2 g As_2O_3 在酸性溶液中恰好与 36.42 mL KMnO_4 反应。求该 KMnO_4 溶液的浓度。

(0.023 45 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

21. 测定氮肥中 NH_3 的含量。称取试样 1.616 0 g, 溶解后在 250 mL 容量瓶中定容, 移取 25.00 mL, 加入过量 NaOH 溶液, 将产生的 NH_3 导入 40.00 mL $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.102\,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 标准溶液中吸收, 剩余的 H_2SO_4 需 17.00 mL, $c(\text{NaOH}) = 0.096\,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中和。计算氮肥中 NH_3 的质量分数。

(25.80%)

22. 称取大理石试样 0.230 3 g, 溶于酸中, 调节酸度后加入过量 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 使 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 。过滤、洗净, 将沉淀溶于稀 H_2SO_4 中。溶解后的溶液用 $c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 0.201\,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液滴定, 消耗 22.30 mL, 计算大理石中 CaCO_3 的质量分数。

(97.49%)

第2章

酸碱平衡和酸碱滴定法

2.1 概 述

在水溶液中,酸度及水合作用是影响化学反应最重要的因素。迄今为止,立足于化学原理的测量方法仍占全部分析化学方法的主导地位,因此,不能全面掌握酸碱平衡所涉及的主要问题,就不可能成为一个合格的化学分析专家。

2.1.1 酸碱平衡研究的内容

- 由投料组分的浓度 c 和相关平衡常数 K , 求算各种形式的浓度 c 或活度 a 。例如, pH 的计算。
- 从 pH 和相关的平衡常数 K , 求算分布分数 δ , 是酸碱平衡讨论的重要内容。例如, pH 从 0 到 14, EDTA 由 H_4Y^{2+} 至 Y^{4-} 七种形式的分布分数 δ_i 与 pH 的关系。
- 相反,如果测出了某些形式的浓度,并且已知投料组分的浓度 c , 则可以测算相关的平衡常数。例如,本书 6.4 节中的常数测定。
- 缓冲溶液的理论及应用。
- 酸碱指示剂, 滴定曲线和终点误差。

2.1.2 酸碱平衡的研究手段

酸碱平衡的研究方法,主要有代数法、图解法和计算机方法。一般说,代数法是基础,其他两种方法是它的表述形式或计算工具。下面就这三种方法做简单介绍。

- 代数法 代数法是最常用的,是教科书中主要介绍的方法。它的理论制

强,适应广泛,是其他各种方法的基础。但是,代数法比较繁琐、冗长,计算过程复杂,有时甚至无法求解。再者,它的直观性差,不宜用来讨论离子酸碱的全貌,这是它在教学中不利的一面。

代数法在酸碱平衡中应用最为广泛。例如 pH 计算,分布分数(副反应系数)的计算,缓冲问题,滴定曲线,常数测定,离子强度计算等都主要使用代数法。

b. 图解法 图解法是应大力提倡和推广的方法,“数”与“形”的结合历来是数理科学领会复杂概念和解决深奥问题的常规手段。

c. 计算机方法 计算机可以把我们从繁琐的计算中解放出来,并且它特别适合把“公式”转化为“图形”,有利于“数”与“形”的结合。随着计算机的普及和提高,这一方法将来肯定会成为分析化学各种计算的最主要方法。不过,由于条件的限制,本书还是以代数法和图解法作为主要内容。

2.1.3 浓度、活度和活度系数

关于活度和浓度,分析化学主要关心以下三个方面的问题。

- 测定的结果是用活度还是用浓度来表达;
- 判断由于离子强度的变化是否会对计算或测量结果产生不可忽略的影响;
- 如果这种影响是不可忽略的,如何进行校正。

就一般而论,如果测量的目的是为了说明化学反应速率或反应能力等,就应该报出被测物质的活度而不是浓度。如果为了确定某物质的品位,矿产的储量等,则应报出浓度,或从浓度转换为物质的量。例如,为了考察某重金属离子对水生生物的影响,该金属离子的化验结果应该以活度报出;如果欲从水中提取这些金属则应报出浓度。

分析化学所涉及的关于溶液离子强度的改变是大幅度的,从无限稀释到浓盐体系,在这一幅度范围内,离子的性质改变很大。在实际工作中,应在标定及相应的测定过程中尽量采用相近的溶液条件,从而克服由于离子强度的改变对测量结果准确度和精密度的影响。

如果 c 代表离子 i 的浓度, a 代表活度,则它们之间的关系为:

$$a = \gamma_i c \quad (2-1)$$

比例系数 γ_i 称为离子 i 的活度系数,用它来表达实际溶液和理想溶液之间偏差大小。对于强电解质溶液,当溶液的浓度极稀时,离子之间的距离是如此之大,以致离子之间的相互作用力小至可以忽略不计,这时活度系数就可以视为 1,即 $a = c$ 。

目前,对于高浓度电解质溶液中离子的活度系数还没有令人满意的定量计

算公式。但对于 AB 型电解质稀溶液 ($< 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 德拜-休克尔 (Debye-Hückel) 公式能给出较好的结果:

$$-\lg \gamma_i = 0.512 Z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \right] \quad (2-2)$$

式中 γ_i 为离子 i 的活度系数; Z_i 为其电荷; B 是常数, 25°C 时为 0.00328 ; a 为离子体积系数, 约等于水化离子的有效半径, 以 $\text{pm}(10^{-12}\text{m})$ 计; I 为溶液中离子强度。

当离子强度较小时, 可以不考虑水化离子的大小, 活度系数可按德拜-休克尔极限公式计算

$$-\lg \gamma_i = 0.5 Z_i^2 \sqrt{I} \quad (2-3)$$

离子强度与溶液中各种离子的浓度及电荷有关, 其计算式为:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 \quad (2-4)$$

式中 c_i, Z_i 分别为溶液中第 i 种离子的浓度和电荷。

一些离子的 a 值列于附录表 3 中。

例 1 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中 H^+ 的活度。

解

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+} &= \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] = \gamma_{\text{H}^+} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ I &= \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([\text{H}^+] Z_{\text{H}^+}^2 + [\text{Cl}^-] Z_{\text{Cl}^-}^2) \\ &= \frac{1}{2} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1^2 + \frac{1}{2} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1^2 \\ &= 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

由附录表 3 查得 H^+ 的 a 值为 900 , 又由附录表 4 查得当 a 为 900 , I 为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\gamma_{\text{H}^+} = 0.83$, 所以,

$$a_{\text{H}^+} = 0.83 \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.083 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例 2 计算 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AlCl}_3$ 溶液中 Cl^- 和 Al^{3+} 的活度。

解

$$\begin{aligned} a_{\text{Cl}^-} &= \gamma_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] = 3 \times 0.050 \times \gamma_{\text{Cl}^-} \\ I &= \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} (0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 3^2 + 3 \times 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1^2) = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

已知 Cl^- 的 $a = 300$, $B = 0.00328$, 由德拜-休克尔公式计算 γ_{Cl^-}

$$\begin{aligned} -\lg \gamma_{\text{Cl}^-} &= 0.512 \times 1^2 \left(\frac{\sqrt{0.30}}{1 + 0.00328 \times 300 \times \sqrt{0.30}} \right) \\ &= 0.1822 \\ \gamma_{\text{Cl}^-} &= 0.66 \end{aligned}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 3 \times 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.66 = 0.099 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

对于 Al^{3+} , $\alpha = 900$ 。

$$\begin{aligned} -\lg \gamma_{\text{Al}^{3+}} &= 0.512 \times 3^2 \left(\frac{\sqrt{0.30}}{1 + 0.00328 \times 900 \times \sqrt{0.30}} \right) \\ &= 0.9644 \\ \gamma_{\text{Al}^{3+}} &= 0.11 \end{aligned}$$

$$a_{\text{Al}^{3+}} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.11 = 0.0055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

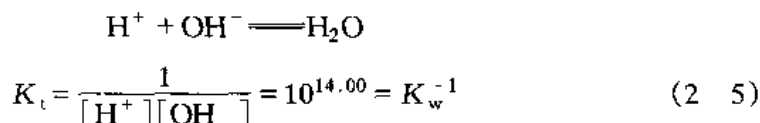
比较 $\gamma_{\text{Al}^{3+}}$ 和 γ_{Cl^-} , 可见同样的离子强度对高价离子的影响要大得多。

对于中性分子的活度系数, 当溶液的离子强度改变时, 会有所变化, 不过这种变化很小, 可以认为中性分子的活度系数近似地等于 1。

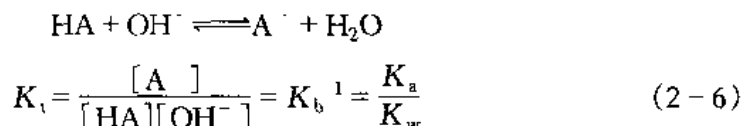
2.1.4 酸碱反应的平衡常数——解离常数^①

从不同的视角研究酸碱平衡, 对酸和碱给出的定义也不同。目前, 得到认可的定义约有十余种。例如, 电离理论, 溶剂理论, 电子理论和质子理论等等, 每种理论都有各自的优缺点和适用范围。在分析化学中广泛采用的是布朗斯特德 (Brønsted) 的质子理论, 这是因为该理论对酸碱强弱的量化程度最高 (如 $\text{p}K_{\text{a}}$, $\text{p}K_{\text{b}}$), 便于定量计算, 它的缺点是不适于无质子存在的酸碱体系。

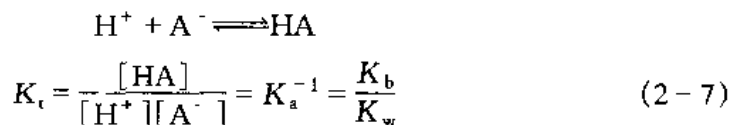
在滴定分析中, 需引入一个滴定反应常数 K_{t} , 例如, 强碱滴定强酸



强碱滴定某弱酸 HA

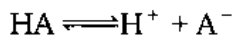


强酸滴定弱碱 A^-



上面讨论的弱酸的解离常数有时是用反应物及产物的活度来表示, 例如反应

^① 为简化计算式, 本书均采用经验平衡常数。



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

K_a 被称为活度常数,它除了与 HA 的本性有关外,还是温度的函数。但在分析化学中,经常使用到各组分的浓度。若用浓度表示上述平衡关系,就得到浓度常数 K_a^c

$$\begin{aligned} K_a^c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} &= \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}} \\ &= \frac{K_a}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}} \end{aligned} \quad (2-8)$$

式(2-8)中的浓度常数 K_a^c 和活度常数 K_a 可以通过活度系数 γ 互相换算。

在使用酸碱解离常数时,要注意具体的溶液条件与手册上给出解离常数的溶液条件是否一致,主要的溶液条件包括离子强度和温度。

2.2 分布分数 δ 的计算

酸的浓度与酸度在概念上是不相同的。酸度是指溶液中 H^+ 的浓度或活度,常用 pH 表示。而酸的浓度又叫酸的分析浓度,它是指单位体积溶液中所含某种酸的物质的量(mol),包括未解离的和已解离的酸的浓度。同样,碱的浓度和碱度在概念上也是不同的。碱度用 pH 表示,有时也用 pOH。本书采用 c 表示酸或碱的浓度,而用 $[\]$ 表示某物质的平衡浓度。

酸碱平衡中,通常同时存在多种酸碱组分,这些组分的浓度,随溶液中 H^+ 浓度的改变而变化。溶液中某酸碱组分的平衡浓度占其总浓度的分数,称为分布分数,以 δ 表示。分布分数决定于该酸碱物质的性质和溶液 H^+ 浓度,而与其总浓度无关。分布分数能定量说明溶液中的各种酸碱组分的分布情况。知道了分布分数,便可求得溶液中酸碱组分的平衡浓度,这在分析化学中是十分重要的。例如 CaC_2O_4 沉淀的生成,与溶液中游离 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度有关,而 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度不仅与草酸的总浓度,而且与溶液中 H^+ 的浓度有关。因此,了解酸度对溶液中酸(或碱)的各种存在形式的分布的影响规律,对掌握反应的条件具有指导意义。

2.2.1 一元酸溶液

例如醋酸,它在溶液中只能以 HAc 和 Ac^- 两种形式存在。设 c 为醋酸及其

共轭碱的总浓度, $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 分别代表 HAc 和 Ac^- 的平衡浓度, δ_{HAc} 为 HAc 的分布分数, δ_{Ac^-} 为 Ac^- 的分布分数, 则:

$$\delta_{\text{HAc}} = \frac{[\text{HAc}]}{c} = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$

$$\delta_{\text{Ac}^-} = \frac{[\text{Ac}^-]}{c} = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

$$\delta_{\text{HAc}} + \delta_{\text{Ac}^-} = 1$$

例 3 计算 $\text{pH}=5.0$ 时, HAc 和 Ac^- 的分布分数 δ 。

解

$$\delta_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{10^{-5.0}}{1.8 \times 10^{-5.0} + 10^{-5.0}} = 0.36$$

$$\delta_{\text{Ac}^-} = 1 - 0.36 = 0.64$$

图 2-1 说明 δ_{HAc} 和 δ_{Ac^-} 与溶液 pH 的关系。 δ_{Ac^-} 随 pH 的增高而增大, δ_{HAc} 随 pH 的增高而减小。当 $\text{pH} = \text{p}K_a$ (4.74) 时, $\delta_{\text{Ac}^-} = \delta_{\text{HAc}} = 0.50$, HAc 与 Ac^- 各占一半; $\text{pH} < \text{p}K_a$, 主要存在形式是 HAc ; $\text{pH} > \text{p}K_a$, 主要存在形式是 Ac^- 。

从上面讨论可知, 分布分数与酸及其共轭碱的总浓度 c 无关, 它仅是 pH 和 $\text{p}K_a$ 的函数。

由于

$$[\text{HAc}] = c \cdot \delta_{\text{HAc}}$$

和

$$[\text{Ac}^-] = c \cdot \delta_{\text{Ac}^-}$$

所以, $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 是与总浓度 c 有关的。

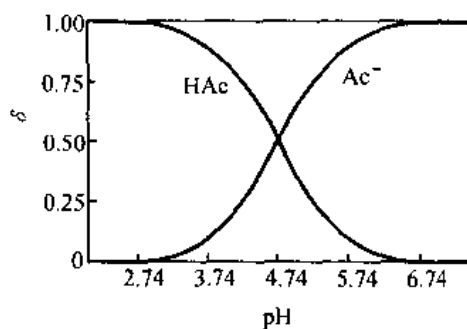


图 2-1 HAc 和 Ac^- 的分布分数与溶液 pH 值的关系

2.2.2 多元酸溶液

例如草酸, 它在溶液中以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 三种形式存在。设草酸的总浓度为 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 则

$$c = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

如果以 δ_0 , δ_1 和 δ_2 分别表示 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分布分数, 则

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \delta_0 c, [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \delta_1 c, [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \delta_2 c$$

$$\begin{aligned}
 \delta_0 + \delta_1 + \delta_2 &= 1 \\
 \delta_0 &= \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{c} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \\
 &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} + \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}} \\
 &= \frac{1}{1 + \frac{K_{a_1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2}} \\
 &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}}
 \end{aligned}$$

同样可以求得

$$\begin{aligned}
 \delta_1 &= \frac{K_{a_1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \\
 \delta_2 &= \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}}
 \end{aligned}$$

例4 计算 $\text{pH}=5.0$ 时, $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度。

解

$$\begin{aligned}
 \delta_2 &= \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{c} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \\
 &= \frac{5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}}{(10^{-5})^2 + 5.9 \times 10^{-2} \times 10^{-5} + 5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}} \\
 &= 0.86
 \end{aligned}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \delta_2 c = 0.86 \times 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.086 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

图2-2是草酸的三种形式在不同pH时的分布图,情况较一元酸要复杂一些。

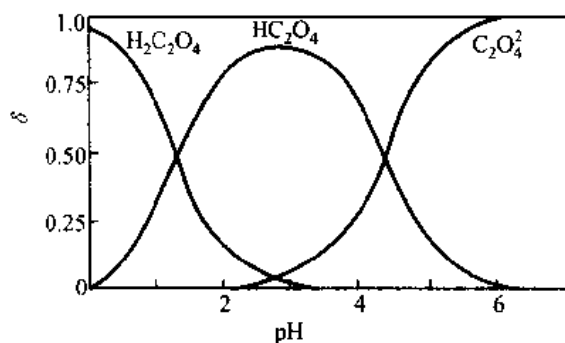


图2-2 草酸三种形式的分布分数与pH的关系

如果是三元酸,例如 H_3PO_4 , 情况更要复杂一些,但可采用同样的方法处理,得到

$$\begin{aligned}\delta_0 &= \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{c} \\ &= \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \\ \delta_1 &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{c} \\ &= \frac{K_{a_1}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \\ \delta_2 &= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{c} \\ &= \frac{K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \\ \delta_3 &= \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{c} \\ &= \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}\end{aligned}$$

其他多元酸的分布分数可照此类推。

2.3 质子条件与 pH 的计算

2.3.1 物料平衡,电荷平衡和质子条件

1. 物料平衡方程

物料平衡方程,简称物料平衡,用 MBE 表示。它是指在一个化学平衡体系中,某一给定物质的总浓度,等于各有关形式平衡浓度之和。例如浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ HAc 溶液的物料平衡为

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

浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的 H_3PO_4 溶液的物料平衡为

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = c$$

浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的 Na_2SO_3 溶液的物料平衡, 根据需要, 可列出与 Na^+ 和 SO_3^{2-} 有关的两个方程

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= 2c \\ [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3] &= c \end{aligned}$$

例5 写出含有 $2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 的混合溶液的物料平衡。

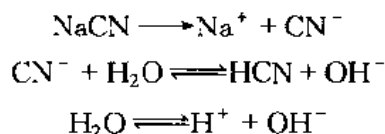
解 根据溶液中的有关络合平衡, 可列出三个物料平衡方程。

$$\begin{aligned} [\text{NO}_3^-] &= 4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \\ &\quad + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{NH}_3] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \\ &\quad + 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + 5[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}] = 0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

2. 电荷平衡方程

电荷平衡方程, 简称电荷平衡, 用 CBE 表示。单位体积溶液中阳离子所带正电荷的量(mol)应等于阴离子所带负电荷的量(mol), 根据这一电中性原则, 由各离子的电荷和浓度, 列出电荷平衡方程。

例如浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的 NaCN 溶液, 有下列反应:

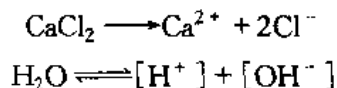


由于溶液是电中性的, 正负电荷的量相等, 由此得到

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

或 $[\text{H}^+] + c = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$

假如是浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的 CaCl_2 溶液, 根据下列反应:



正离子有 Ca^{2+} 和 H^+ , 负离子有 Cl^- 和 OH^- , 其中 Ca^{2+} 带两个正电荷, 设其浓度为 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而与其结合的负电荷的浓度应为 $2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此可见, 从离子

的浓度关系来看, $[\text{Ca}^{2+}]$ 必须乘以 2, 才是 Ca^{2+} 所带正电荷的量, 才能保持正负电荷浓度的等衡关系。因此, 根据电中性原则, 得到下列电荷平衡方程:

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

3. 质子条件

质子条件, 又称质子平衡方程, 用 PBE 表示。按照酸碱质子理论, 酸碱反应的结果, 有些物质失去质子, 有些物质得到质子。在酸碱反应中, 碱所得到质子的量(mol)与酸失去质子的量(mol)相等。由质子条件, 可得到溶液中 H^+ 浓度与有关组分浓度的关系式, 它是处理酸碱平衡有关计算问题的基本关系式, 是本章的核心内容。

质子条件反映溶液中质子转移的量的关系。根据溶液中得质子后产物与失质子后产物的质子得失的量应该相等的原则, 可直接列出质子条件。

以求算 HAc 水溶液的 pH 为例。达到平衡时, pH 为一定值, 溶液中 $[\text{H}^+]_{\text{总}}$ 是各种酸提供的 $[\text{H}^+]$ 之和。对于这个例子来说

$$[\text{H}^+]_{\text{总}} = [\text{H}^+]_{\text{HAc}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

下角标说明该项 $[\text{H}^+]$ 的来源, 其中 $[\text{H}^+]_{\text{HAc}} = [\text{Ac}^-]$, 即由 HAc 所提供的 $[\text{H}^+]$ 等于 $[\text{Ac}^-]$, 同样 $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-]$, 则上式变为

$$[\text{H}^+]_{\text{总}} = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] \quad (2-9)$$

Na_2S 的 $[\text{OH}^-]$ 表达式

$$[\text{OH}^-]_{\text{总}} = 2[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}^+] \quad (2-9a)$$

NaHCO_3 的质子条件为

$$[\text{H}^+]_{\text{总}} = [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{OH}^-] \quad (2-9b)$$

由于初始物质为 HCO_3^- , 每产生一个 $[\text{CO}_3^{2-}]$, 就同时产生一个 $[\text{H}^+]$, 而每产生一个 H_2CO_3 , 就会消耗掉一个 H^+ , 所以上式 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 之前用减号。

我们把 HCO_3^- 和 H_2O 称为参考水准, 意思是溶液中有关质子转移的一切反应, 都是以它们为参考的(为基准的)。参考水准在质子条件平衡式中不会出现。以 HCO_3^- 为例, 这是由于当达到质子反应平衡时, 溶液中尚存的 HCO_3^- 并没有参与质子反应(若参与了反应, 它会变为 CO_3^{2-} 或 H_2CO_3)。

上面几个例子中的 $\text{HAc}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 等都是参考水准。

2.3.2 pH 的计算

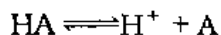
除了用测量的方法来确定溶液的 pH 外,如果已知某酸的浓度及其 pK_a ,还可以用计算的方法求得 pH。酸的种类繁多,如强酸,弱酸,一元酸,多元酸,混合酸,两性物质等。下面简要介绍各类酸的 pH 计算方法。

1. 强酸(强碱)溶液

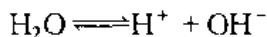
强酸在溶液中全部解离,酸度的计算很简单,例如 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液, $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 0.0$ 。但是,当其浓度甚稀时(比如,在强碱滴定强酸的计量点附近),除考虑由 HCl 解离出来的 H^+ ,还要考虑由水解离出来的 H^+ 。其情形可参见 2.4.1 浓度对数图有关部分。

2. 一元弱酸(弱碱)溶液

设弱酸 HA 溶液的浓度为 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$,它在水溶液中有下列解离平衡:



同时,溶液中还有 H_2O 的解离平衡:



参考水准为 HA 和 H_2O ,故质子条件式为

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

HA 的解离常数为 K_a ,根据解离平衡,得到

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{K_a[\text{HA}] + K_w} \end{aligned} \quad (2-10)$$

把 $[\text{HA}]$ 表达为 $[\text{H}^+]$ 及 K_a 的函数

$$[\text{HA}] = c\delta_{\text{HA}} = c \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

将上式代入(2-10)式中,整理后,得到

$$[\text{H}^+]^3 + K_a[\text{H}^+]^2 - (K_a c + K_w)[\text{H}^+] - K_a K_w = 0 \quad (2-11)$$

这是计算一元弱酸溶液 H^+ 浓度的精确公式,若直接用代数法求解,数学处理十分麻烦,更主要的是在实际工作中也没有必要。通常根据计算 H^+ 浓度时的允许误差,视弱酸的 K_a 和 c 值的大小,采用近似方法进行计算。(2-10)式中,当 $K_a[\text{HA}] \geq 20K_w$ 时, K_w 可忽略,此时计算结果的相对误差不大于 5%。考虑到弱酸的解离度不是很大,为简便起见,我们就以 $K_a[\text{HA}] \approx K_a c \geq 20K_w$ 来进行

判断。这样,当 $K_a c \geq 20 K_w$ 时, K_w 可忽略,由(2-10)式得到

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a [\text{HA}]} \quad (2-12)$$

根据解离平衡原理,对于浓度为 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的弱酸 HA 溶液, $[\text{HA}] = c - [\text{H}^+]$, 以此代入(2-12)式,得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a (c - [\text{H}^+])} \quad (2-13)$$

$$[\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] - K_a c = 0 \quad (2-13a)$$

或

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2} \quad (2-13b)$$

(2-13)式是计算一元弱酸溶液中 H^+ 浓度的近似公式。

若平衡时溶液中 H^+ 的浓度远小于弱酸的原始浓度,那么,(2-13)式中的 $c - [\text{H}^+] \approx c$, 可由(2-13)式得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} \quad (2-14)$$

(2-14)式是计算一元弱酸溶液中 H^+ 浓度的最简公式。

当 $K_a c \geq 20 K_w$, 而且 $\frac{c}{K_a} \geq 500$ ^① 时,即可采用最简公式进行计算,实际上,它也是计算一元弱酸 pH 最常用的公式。

为了判断质子条件式中哪些是主要组分,哪些是次要组分,可根据计算时允许误差的要求,从浓度对数图中直观地进行判断。关于浓度对数图的绘制和应用,将在 2.4 节中介绍。

例 6 计算 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 溶液的 pH。

解 已知 $K_a = 1.80 \times 10^{-5}$, $c_{\text{HAc}} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c K_a > 20 K_w$, 又因为 $\frac{c}{K_a} > 500$, 故采用

① 当 $\frac{c}{K_a} = 500$ 时,按最简公式计算为

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{500 K_a^2} = 22.4 K_a$$

按近似公式计算为

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + 500 K_a^2} = 21.9 K_a$$

最简公式计算结果的相对误差约为

$$\frac{22.4 K_a - 21.9 K_a}{21.9 K_a} \times 100\% \approx +2.2\%$$

当允许误差为 5% 时,可求得 $\frac{c}{K_a} = 380$, 今规定 $\frac{c}{K_a} = 500$, 则保证计算误差 < 5%。

最简公式计算,求得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{1.80 \times 10^{-5} \times 0.010} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3.38$$

例7 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一氯乙酸(CH_2ClCOOH)溶液的 pH。

解 已知 $c = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a = 1.40 \times 10^{-3}$, $cK_a > 20K_w$, 但此时 $\frac{c}{K_a} < 500$, 采用近似式计算, 得到

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a c} \\ &= -\frac{1.40 \times 10^{-3}}{2} + \sqrt{\frac{(1.40 \times 10^{-3})^2}{4} + 1.40 \times 10^{-3} \times 0.10} \\ &= 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 1.96 \end{aligned}$$

在以上计算过程中,忽略了水的解离的影响,这在许多情况下是可以的,也只有这样才能简化计算。可是对于极稀或极弱酸的溶液,由于溶液中 H^+ 的浓度非常小,这时就不能忽略水本身解离出来的 H^+ ,甚至它可能就是 H^+ 的主要来源。在这种情况下,有时也采用近似计算方法。例如,当 $cK_a < 20K_w$ 时,说明此时水解离出的 H^+ 不能忽略。但因为是极弱的酸,其解离度很小,因此,只要 $\frac{c}{K_a} \geq 500$,弱酸的平衡浓度就近似地等于它的原始浓度 c ,即 $[\text{HA}] = c - [\text{H}^+] \approx c$ 。此时,由(2-10)式得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c + K_w} \quad (2-15)$$

例8 计算 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCN 溶液的 pH。

解 已知 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$, $cK_a < 20K_w$, $\frac{c}{K_a} > 500$, 代入(2-15)式计算,求得

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{6.2 \times 10^{-10} \times 1.0 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-14}} \\ &= 2.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 6.57 \end{aligned}$$

若按最简公式计算,求得

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_a c} = \sqrt{6.2 \times 10^{-10} \times 1.0 \times 10^{-4}} \\ &= 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

与(2-15)式求得的结果比较,计算结果的相对误差高达 8%,所以,此时应采用(2-15)式进行计算。

对于一元弱碱,它在水溶液中存在下列酸碱平衡:



因此,前面所讨论的计算弱酸溶液中 H^+ 浓度的有关公式,只要将 K_a 换成 K_b ,就完全适用于计算弱碱溶液中 OH^- 的浓度。同样,对于浓度不是太稀和强度不是太弱的碱的溶液,计算 OH^- 浓度时,可以忽略水本身解离的影响。

例 9 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 溶液的 pH。

解 NH_3 在水中的酸碱平衡为



已知 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, $cK_b > 20K_w$, 且 $\frac{c}{K_b} > 500$, 可以采用最简公式计算,求得

$$[OH^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{0.10 \times 1.80 \times 10^{-5}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 2.89$$

$$\text{pH} = 14.00 - 2.89 = 11.11$$

例 10 计算 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCN}$ 溶液的 pH。

解 CN^- 在水中的酸碱平衡为



已知 HCN 的 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$, 故 CN^- 的 $K_b = \frac{K_w}{K_a} = 1.6 \times 10^{-5}$, $cK_b > 20K_w$, 但 $\frac{c}{K_b} < 500$, 故应采用近似公式计算,求得

$$\begin{aligned} [OH^-] &= -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b c} \\ &= -\frac{1.6 \times 10^{-5}}{2} + \sqrt{\frac{(1.6 \times 10^{-5})^2}{4} + 1.6 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-4}} \\ &= 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pOH} = 4.48$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.48 = 9.52$$

3. 多元酸(碱)溶液

设二元弱酸 H_2B 的浓度为 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 解离常数为 K_{a_1} 和 K_{a_2} , 其质子条件式为

$$\begin{aligned} [H^+] &= [HB^-] + 2[B^{2-}] + [OH^-] \\ [H^+] &= \frac{[H_2B] \cdot K_{a_1}}{[H^+]} + 2 \frac{[H_2B] \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} \end{aligned}$$

整理后,得到

$$[H^+] = \sqrt{[H_2B] \cdot K_{a_1} \left(1 + \frac{2K_{a_2}}{[H^+]} \right) + K_w} \quad (2-16)$$

上式中, $[H_2B] = \delta_{H_2B} c = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}} c$, 代入(2-16)式, 整理后, 得到

$$[H^+]^4 + K_{a_1}[H^+]^3 + (K_{a_1}K_{a_2} - K_{a_1}c - K_w)[H^+]^2 - (K_{a_1}K_w + 2K_{a_1}K_{a_2}c)[H^+] - K_{a_1}K_{a_2}K_w = 0 \quad (2-17)$$

(2-16)式和(2-17)式是计算二元弱酸溶液 H^+ 浓度的精确公式。

采用上述精确公式来计算二元弱酸溶液的 pH, 数学处理极其复杂, 只能根据具体情况, 采用近似方法进行计算。由(2-16)式可以看出, 当 $K_{a_1}[H_2B] \geq 20K_w$ 时, K_w 可忽略。为简便起见, 我们可以按 $K_{a_1}[H_2B] \approx K_{a_1}c \geq 20K_w$ 进行初步判断, 即当 $K_{a_1}c \geq 20K_w$ 时, K_w 可忽略。又若 $\frac{2K_{a_2}}{[H^+]} \approx \frac{2K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}} < 0.05^{①}$, 即当第二级解离也可忽略时, 则此二元弱酸可按一元弱酸处理。此时, 在浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的二元弱酸 H_2B 的溶液中, H_2B 的平衡浓度

$$[H_2B] \approx c - [H^+]$$

根据上述讨论的结果, 并将上式代入(2-16)式, 得到

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1}(c - [H^+])} \quad (2-18)$$

$$\text{或} \quad [H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] - cK_{a_1} = 0 \quad (2-18a)$$

(2-18)式是计算二元弱酸溶液中 H^+ 浓度的近似公式。与一元弱酸相似, 如果 $cK_{a_1} \geq 20K_w$, $\frac{2K_{a_2}}{[H^+]} \approx \frac{2K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}} < 0.05$, 而且当 $\frac{c}{K_{a_1}} > 500$ 时, 说明二元弱酸的解离度较小, 在这种情况下, 二元弱酸的平衡浓度可视为等于其原始浓度 c , 即

$$[H_2B] = c - [H^+] \approx c$$

由(2-18)式得到

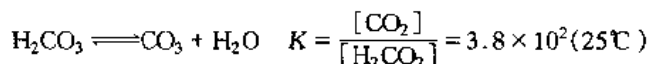
$$[H^+] = \sqrt{cK_{a_1}} \quad (2-19)$$

① 在(2-16)式中, 当 $\frac{2K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}} < 0.05$ 时, 与 1 相比, $\frac{2K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}}$ 项可忽略, 计算结果的相对误差小于 5%。

(2-19)式是计算二元弱酸溶液 H^+ 浓度的最简公式。

例 11 室温时, H_2CO_3 饱和溶液的浓度约为 $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算溶液的 pH。

解 碳酸溶液中, 存在如下平衡



由 K 值可知, 水合 CO_2 是最主要的存在形式, 占 99.7% 以上, H_2CO_2 不到 0.3%, 但通常用 H_2CO_3 表示这两种存在形式之和。

已知 $K_{a_1} = 4.2 \times 10^{-7}$ ^①, $K_{a_2} = 5.6 \times 10^{-11}$, $[H_2CO_3]K_{a_1} \approx cK_{a_1} \gg 20K_w$, K_w 可忽略, $\frac{2K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}} = \frac{2 \times 5.6 \times 10^{-11}}{\sqrt{0.04 \times 4.2 \times 10^{-7}}} < 0.05$, 又 $\frac{c}{K_{a_1}} = \frac{0.04}{4.2 \times 10^{-7}} \gg 500$, 故采用 (2-19) 式计算, 求得

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{cK_{a_1}} = \sqrt{0.040 \times 4.2 \times 10^{-7}} \\ &= 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 3.89 \end{aligned}$$

例 12 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2C_2O_4$ 溶液的 pH。

解 已知 $K_{a_1} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5}$, $K_{a_1} \gg K_{a_2}$, $cK_{a_1} \gg 20K_w$, $\frac{2K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}} = \frac{2 \times 6.4 \times 10^{-5}}{\sqrt{0.10 \times 5.9 \times 10^{-2}}} < 0.05$, 但是, $\frac{c}{K_{a_1}} = \frac{0.10}{5.9 \times 10^{-2}} < 500$, 采用 (2-18) 式计算, 求得

$$\begin{aligned} [H^+] &= -\frac{K_{a_1}}{2} + \sqrt{\frac{K_{a_1}^2}{4} + K_{a_1}c} \\ &= -\frac{5.9 \times 10^{-2}}{2} + \sqrt{\frac{(5.9 \times 10^{-2})^2}{4} + 5.9 \times 10^{-2} \times 0.10} \\ &= 5.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 1.28 \end{aligned}$$

某些有机多元酸, 如酒石酸等, 它们的 K_{a_1} 和 K_{a_2} 之间的差别不是很大, 当浓度较小时, 通常还需考虑它们的第二级解离。因此, 这些有机酸溶液的解离平衡比较复杂, 为了定量计算这些有机酸溶液中的 H^+ 浓度, 通常采用迭代法 (iterative numerical method)。这部分内容参见与本教材配套使用的《分析化学实验》第四版中的计算机方法。

4. 弱酸混合溶液

设有一元弱酸 HA 和 HB 的混合溶液, 其浓度分别为 $c_{HA} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 和 $c_{HB} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 解离常数为 K_{HA} 和 K_{HB} , 在此溶液中, 质子条件为

① 这里的 K_{a_1} 是指: $\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [CO_2]} = K_{a_1} = 4.2 \times 10^{-7}$ 。

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

根据平衡关系,得到

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HA}}[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{HB}}[\text{HB}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]} \quad (2-20)$$

因为溶液为弱酸性, $\frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$ 可忽略;加之两者解离出来的 H^+ 又彼此抑制,所以,当两种弱酸都比较弱时,可近似地认为, $[\text{HA}] \approx c_{\text{HA}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $[\text{HB}] \approx c_{\text{HB}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$,此时,上式简化为

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_{\text{HA}}c_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{HB}}c_{\text{HB}}}{[\text{H}^+]} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{HA}}c_{\text{HA}} + K_{\text{HB}}c_{\text{HB}}} \end{aligned} \quad (2-21)$$

若 $K_{\text{HA}}c_{\text{HA}} \gg K_{\text{HB}}c_{\text{HB}}$,则最简公式为

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}}c_{\text{HA}}} \quad (2-22)$$

这就是计算一元弱酸混合溶液 H^+ 浓度的最简公式。

例 13 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HF}$ 和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 混合溶液的 pH。

解 已知 HF 的 $K_{\text{a}} = 6.6 \times 10^{-4}$, HAc 的 $K_{\text{a}} = 1.8 \times 10^{-5}$,代入(2-21)式,求得

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{6.6 \times 10^{-4} \times 0.10 + 1.8 \times 10^{-5} \times 0.20} \\ &= 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 2.08 \end{aligned}$$

5. 两性物质溶液

在溶液中既起酸的作用又起碱的作用的物质称为两性物质。较重要的两性物质有多元酸的酸式盐(如 HCO_3^-),弱酸弱碱盐(如 NH_4Ac)和氨基酸(如氨基乙酸)等。两性物质溶液中的酸碱平衡比较复杂,应根据具体情况,抓住溶液中的主要平衡,进行近似处理。

① 酸式盐

假设二元弱酸的酸式盐为 NaHA ,其浓度为 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$,在此溶液中,可选择 HA^- , H_2O 为质子参考水准,得质子后产物为 H^+ , H_2A ,失质子后产物为 A^{2-} , OH^- ,其质子条件为:

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

或

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

根据二元弱酸 H_2A 的解离平衡关系,得到

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a_2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a_1}}$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a_2}[\text{HA}^-] + K_w - \frac{[\text{H}^+]^2[\text{HA}^-]}{K_{a_1}}$$

整理后,得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a_1} + [\text{HA}^-]}} \quad (2-23)$$

一般情况下, HA^- 的酸式解离和碱式解离的倾向都很小, 因此, 溶液中 HA^- 消耗甚少, (2-23) 式中 HA^- 的平衡浓度近似等于其原始浓度 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 即 $[\text{HA}^-] \approx c$, 代入 (2-23) 式, 得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}c + K_w)}{K_{a_1} + c}} \quad (2-24)$$

当 $K_{a_2}c > 20K_w$ 时, (2-24) 式中 K_w 可忽略, 得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}c}{K_{a_1} + c}} \quad (2-25)$$

又假如 $c > 20K_{a_1}$, 则 (2-25) 式中 $K_{a_1} + c \approx c$, 得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} \quad (2-26)$$

或

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) \quad (2-26a)$$

(2-24) 式和 (2-25) 式是计算酸式盐溶液中 H^+ 浓度的近似公式, (2-26) 式则是最简公式。应该注意, 最简公式只有在两性物质的浓度不是很小, $c > 20K_{a_1}$, 且水的解离可以忽略的情况下才能应用。

对于其它多元酸的酸式盐, 可以依此类推。

例 14 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液的 pH。

解 已知 $c = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a_1} = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 5.6 \times 10^{-11}$, 由于 $c \gg K_{a_1}$, $cK_{a_2} \gg 20K_w$, 故采用最简公式计算, 得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}}$$

$$= 4.9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.31$$

例15 计算 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸氢钾溶液的 pH。

解 已知 $c = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a_1} = 9.1 \times 10^{-4}$, $K_{a_2} = 4.3 \times 10^{-5}$, $cK_{a_2} \gg 20K_w$, 但 K_{a_1} 与 c 比较, 不可忽略, 故采用 (2-25) 式计算, 求得

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} c}{K_{a_1} + c}} = \sqrt{\frac{9.1 \times 10^{-4} \times 4.3 \times 10^{-5} \times 5.0 \times 10^{-3}}{9.1 \times 10^{-4} + 5.0 \times 10^{-3}}} \\ &= 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 3.75 \end{aligned}$$

例16 计算 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液的 pH。

解 已知 $c = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a_3} = 4.4 \times 10^{-13}$, 由于 K_{a_3} 很小, $cK_{a_3} < 20K_w$, K_w 不可忽略; 但 $K_{a_2} + c \approx c$, 故应用近似公式 (2-24) 式计算, 求得

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{a_2}(K_{a_3}c + K_w)}{K_{a_2} + c}} \\ &= \sqrt{\frac{6.3 \times 10^{-8}(4.4 \times 10^{-13} \times 1.0 \times 10^{-2} + 1.0 \times 10^{-14})}{1.0 \times 10^{-2}}} \\ &= 3.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 9.52 \end{aligned}$$

② 弱酸弱碱盐

例如, 浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ HCOONH_4 溶液, 其中 NH_4^+ 起酸的作用, HCOO^- 起碱的作用, 设 HCOOH 的解离常数为 K_a , NH_4^+ 的解离常数为 K'_a , 则上述讨论酸式盐溶液 H^+ 浓度的计算公式完全适用于弱酸弱碱盐溶液。

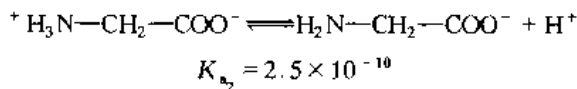
例17 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOONH}_4$ 溶液的 pH。

解 HCOO^- 的共轭酸的 $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$, NH_4^+ 的 $K'_a = \frac{K_w}{K_b} = 5.6 \times 10^{-10}$, 已知 $K'_a < 20K_w$, $c \gg K_a$, 故应用 (2-26) 式计算, 求得

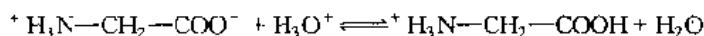
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_a \cdot K'_a} \\ &= \sqrt{5.6 \times 10^{-10} \times 1.8 \times 10^{-4}} \\ &= 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 6.50 \end{aligned}$$

例18 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨基乙酸溶液的 pH。

解 氨基乙酸 (分子式为 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 在溶液中以双极离子 $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ 形式存在, 它既能起酸的作用,



又能起碱的作用:



$$K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.5 \times 10^{-3}} = 2.2 \times 10^{-12}$$

由于 c 较大, 采用最简式计算, 得到:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} = \sqrt{4.5 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-10}} \\ &= 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 5.96 \end{aligned}$$

以上讨论了酸碱组成比为 1:1 的弱酸弱碱盐的溶液。对于酸碱组成比不为 1:1 的弱酸弱碱盐的溶液, 如 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等, 其溶液 pH 的计算比较复杂。通常可以根据具体情况, 采用近似方法处理。

例如, 浓度为 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液, 已知 NH_4^+ 的 $K_a = \frac{K_w}{K_b} = 5.6 \times 10^{-10}$, CO_3^{2-} 的 $K_{b_1} = \frac{K_w}{K_{a_2}} = 1.8 \times 10^{-4}$, NH_4^+ 的总浓度为 $2c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, CO_3^{2-} 的总浓度为 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 质子参考水准为 NH_4^+ , CO_3^{2-} , H_2O , 故质子条件为:

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

因为溶液为弱碱性, $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 均可忽略; 另一方面, 只要 c 不是太小, 则水的解离可以忽略。因此, 上述质子条件可简化为

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &\approx [\text{NH}_3] & (2-27) \\ \delta_{\text{HCO}_3^-} \cdot c &= \delta_{\text{NH}_3} \cdot 2c \\ \frac{[\text{H}^+] K_{a_1}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} \cdot c &= \frac{K_{\text{NH}_4^+}}{[\text{H}^+] + K_{\text{NH}_4^+}} \cdot 2c \end{aligned}$$

上式过于复杂, 应进行适当简化。在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中, 只考虑 CO_3^{2-} 的第一级解离, 即溶液中主要以 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 两种组分存在。则

$$[\text{HCO}_3^-] \approx \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a_2}} \cdot c$$

将此关系式代入 (2-27) 式中, 得到

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a_2}} = \frac{K_{\text{NH}_4^+}}{[\text{H}^+] + K_{\text{NH}_4^+}} \times 2$$

整理后,得到

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{NH}_4^+} + \sqrt{K_{\text{NH}_4^+}^2 + 8K_{\text{NH}_4^+}K_{\text{a}_2}}}{2} \quad (2-28)$$

例 19 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液的 pH 值。

解 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}$

$c_{\text{NH}_4^+} = 2 \times 0.10 = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{CO}_3^{2-}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于 c 较大, 故可采用 (2-28) 式计算, 求得

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_{\text{NH}_4^+} + \sqrt{K_{\text{NH}_4^+}^2 + 8K_{\text{NH}_4^+}K_{\text{a}_2}}}{2} \\ &= \frac{5.6 \times 10^{-10} + \sqrt{(5.6 \times 10^{-10})^2 + 8 \times 5.6 \times 10^{-10} \times 5.6 \times 10^{-11}}}{2} \\ &= 6.6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 9.18 \end{aligned}$$

例 20 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KF}$ 的混合溶液的 pH。

解 作为酸



作为碱



以 $\text{HAc}, \text{F}^-, \text{H}_2\text{O}$ 为质子参考水准, 得到质子条件为:

$$[\text{H}^+] + [\text{HF}] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] \quad (2-29)$$

若 HAc 的原始浓度为 $c_{\text{HAc}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, KF 的原始浓度为 $c_{\text{KF}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。在简单情况下, 只要两者的原始浓度都较大, 且酸碱性又都比较弱, 可忽略相互间的酸碱反应。

故 (2-29) 式简化为:

$$[\text{HF}] \approx [\text{Ac}^-]$$

根据平衡关系, 得到

$$\frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_{\text{HF}}} = \frac{K_{\text{HAc}}[\text{HAc}]}{[\text{H}^+]} \quad (2-30)$$

平衡时, $[\text{HAc}] \approx c_{\text{HAc}}$, $[\text{F}^-] \approx c_{\text{F}^-}$, 将此关系代入 (2-30) 式, 得到

$$\frac{[\text{H}^+]c_{\text{F}^-}}{K_{\text{HF}}} \approx \frac{K_{\text{HAc}}c_{\text{HAc}}}{[\text{H}^+]}$$

整理后, 得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{F}^-}} \cdot K_{\text{HAc}} \cdot K_{\text{HF}}} \quad (2-31)$$

现 $c_{\text{HAc}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{F}^-} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入(2-31)式计算, 求得:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{F}^-}} \cdot K_{\text{HAc}} \cdot K_{\text{HF}}} \\ &= \sqrt{\frac{0.10}{0.20}} \times 1.8 \times 10^{-5} \times 6.6 \times 10^{-4} \\ &= 7.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 4.11 \end{aligned}$$

应当指出, 在这种混合溶液中, 酸碱组分之间不应发生显著的酸碱反应, 否则, 按公式计算出的 H^+ 浓度会与实际情况有较大的出入。

2.4 对数图解法

图解法是处理离子平衡的有力工具。广义地讲, 凡用曲线描述因变量与自变量函数之间关系的都可以称为图解法。

横坐标多为自变量的负对数, 即主变数(master variable), 是影响离子平衡最主要的因素, 如酸碱平衡中的 pH, 络合和沉淀平衡中的 pL 以及氧化还原中的 pE 等。

各种不同形式的图解法, 基本上是按纵坐标的表达形式来分类的。第一大类取自然数标度, 即图 2-2 中所讨论的分布图。第二大类则是取 c 的对数坐标 $\lg c$, 即浓度对数图。

分布图适用于讨论各种分布形式浓度较高, 分布分数数值较大时的情况, 比如缓冲溶液, 指示剂的变色等等。但如果分布分数低于 0.1, 在分布图上, 被研究的形式分布线逐渐与横坐标逼近, 无法进行定量计算, 这时就要采用浓度对数图。

浓度对数图采用了全对数坐标——纵坐标和横坐标均为对数标度——使得被研究形式的浓度, 在其分布分数小于 0.1 时, $\lg c$ 与 pH 呈近似线性关系, 为低浓度组分的计算带来很大方便。

2.4.1 H_2O 及强酸强碱的浓度对数图

以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 为例, 图 2-3 是它的对数图。横坐标为 pH, 取值 0-14。纵坐标为 $\lg c$, c 为溶液中我们所关心的各种形式的浓度。

在 HCl 溶液中, c 可以分别是 Cl^- , H^+ 和 OH^- 等。如果将图 2-3 中的 $[\text{Cl}^-]$ 分布线删去, 则是 H_2O 的对数图, $[\text{H}^+]$ 线与 $[\text{OH}^-]$ 线在 F 点相交, $\text{pH} = 7$ 。

如果用图 2-3 来计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液的 $[\text{H}^+]$, 从图上可以看出, 由 HCl 所提供的 $[\text{H}^+]$ 为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而此时由水解离所提供

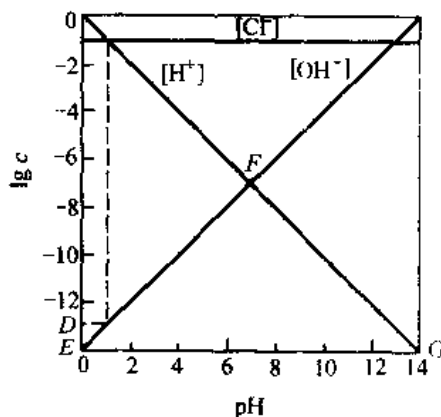


图 2-3 H_2O 及强酸强碱的浓度对数图

的 $[\text{H}^+]$ 以及 $[\text{OH}^-]$ 仅为 $10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,由纵坐标上的D点所示,彼此相差12个数量级。

图2-3中的EF和FG是从0到14这一广泛的pH区间,仅由水所提供的 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 浓度,当pH一定时,它们的浓度可通过EF或FG线段从纵坐标上查得。

H^+ 和 OH^- 是最重要的酸碱组分,它们的浓度的对数与pH的关系很简单:

$$\begin{aligned}\lg[\text{H}^+] &= -\text{pH} \\ \lg[\text{OH}^-] &= \lg K_w - \lg[\text{H}^+] \\ &= -\text{pH} - 14\end{aligned}$$

可见 $\lg[\text{H}^+]$ —pH是一条斜率为-1,截距为0的直线。 $\lg[\text{OH}^-]$ —pH是一条斜率为+1,截距为-14的直线。在图2-3中, $[\text{H}^+]$ 线和 $[\text{OH}^-]$ 线分别表示这两条直线。

2.4.2 一元弱酸的浓度对数图

在 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc溶液中,存在的酸碱组分为HAc, Ac^- , H^+ , OH^- 。其中 $\lg[\text{HAc}]$ 与pH的关系如下:

$$[\text{HAc}] = c\delta_{\text{HAc}} = \frac{c[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (1)$$

$$\lg[\text{HAc}] = \lg c - \text{pH} - \lg([\text{H}^+] + K_a) \quad (2)$$

当 $[\text{H}^+] \gg K_a$ ①时, $[\text{HAc}] \approx c$,故由(2)式得到:

$$\lg[\text{HAc}] = \lg c \quad (3)$$

在本例中, $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$\lg[\text{HAc}] = -2$$

由(3)式可见,此时 $\lg[\text{HAc}]$ —pH线的斜率为0,截距为 $\lg c (-2)$ 。它是一条与pH轴平行的直线。

当 $[\text{H}^+] \ll K_a$ 时, $[\text{Ac}^-] \approx c$ 。由(2)式得到:

$$\lg[\text{HAc}] = -\text{pH} + \lg c + \text{p}K_a \quad (4)$$

可见此时 $\lg[\text{HAc}]$ —pH线的斜率为-1,截距为 $(\lg c + \text{p}K_a)$ 。它是一条与 $\lg[\text{H}^+]$ 线平行的斜线。

当 $[\text{H}^+]$ 在 K_a 附近时,情况较复杂,(2)式中没有一项可忽略。今假设 $[\text{H}^+] = K_a$,即 $\text{pH} = \text{p}K_a$,此时 $[\text{HAc}] = \frac{c}{2}$,故

$$\lg[\text{HAc}] = \lg \frac{c}{2} = \lg c - 0.3 \quad (5)$$

此时pH坐标为 $\text{p}K_a$, $\lg c$ 坐标为 $(\lg c - 0.3)$ 。这一点在绘制浓度对数图时非常重要,在图上用O标出。很明显, $\lg[\text{HAc}]$ —pH线一定通过此点。

① 指 $[\text{H}^+] \geq 20K_a$

(3)式表示的直线与(4)式表示的斜线的交点 S 的坐标,是(3)(4)两式的共同解,可由这两个方程式求得为:

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

$$\lg[\text{HAc}] = \lg c$$

即 S 点的坐标为 $(\text{p}K_a, \lg c)$ 。 S 点通常称为体系点。比较 S 点与 O 点的坐标,可见 O 点位于 S 点下面 0.3 对数单位处。

同样可求得 $\lg[\text{Ac}^-]$ 与 pH 的关系。

根据以上讨论的情况,可绘制出如图 2-4 所示浓度对数图,绘制步骤如下:

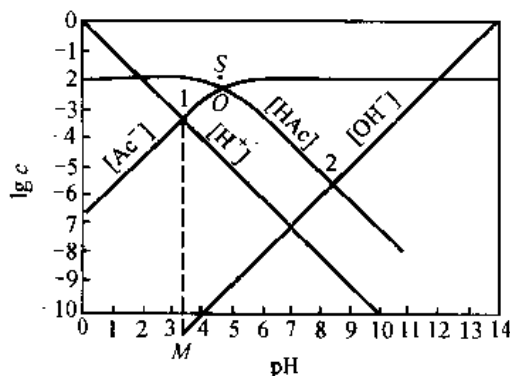


图 2-4 $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 的浓度对数图 ($\text{p}K_a = 4.74$)

a. 确定体系点 S 。根据某一酸碱体系的分析浓度 c 和其 K_a 值,首先确定 S 点坐标 $(\text{p}K_a, \lg c)$ 。在本例中,已知 $c = 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{p}K_a = 4.74$,故 S 点坐标为 $(4.74, -2)$ 。

b. 通过体系点,绘制斜率为 0, -1 和 +1 三条直线。如果计算中不涉及到体系点附近时的情况,则绘制出这几条直线就够用了,有时甚至只需绘制其中一条与计算有关的直线就可以了。

c. 体系点 S 附近, $\lg[\text{HAc}]$, $\lg[\text{Ac}^-]$ 与 pH 呈曲线关系。为了较准确地绘制此部分曲线,通常需计算体系点附近 $\pm 0.2, \pm 0.5, \pm 1.0, \dots$ pH 单位时相应的 $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 值,取对数后在图上描点。下面仅以 $\lg[\text{HAc}]$ 为例,用一简单的办法确定 $\lg[\text{HAc}]$ 曲线与两条直线相切的两个切点,再通过体系点下 0.3 对数单位那一点 (O 点),即可绘出此段曲线。曲线与直线的切点可粗略地按下述方法计算:

当 $\lg[\text{HAc}]$ 曲线与水平线相切时,若允许误差不大于 5%,即当 $[\text{Ac}^-] \leq 5\% c$ 时,可认为 $[\text{HAc}] = c - [\text{Ac}^-] \approx c$ 。此时

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \text{p}K_a + \lg \frac{0.05c}{0.95c} \\ &\approx \text{p}K_a - 1.3 \end{aligned} \quad (6)$$

就是说,曲线与水平线相切于 pH 约为 $(\text{p}K_a - 1.3)$ 处。

同样可以证明, $\lg[\text{HAc}]$ 线与斜率为 -1 的直线相切的位置是 $\text{p}K_a + 1.3$ 处。

对于 $\lg[\text{Ac}^-]$ 曲线,道理与上述讨论完全相同。

2.4.3 多元酸的浓度对数图

设某二元酸 H_2A 的浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 解离常数 $\text{p}K_{\text{a}_1} = 4, \text{p}K_{\text{a}_2} = 8$, 溶液中存在的酸碱形式有 $\text{H}_2\text{A}, \text{HA}^-, \text{A}^{2-}, \text{H}^+$ 及 OH^- 。仿图 2-4 的形成, 得到图 2-5。对于两个体系点 S_1 和 S_2 附近弯线的绘制可参见 2.4.2。

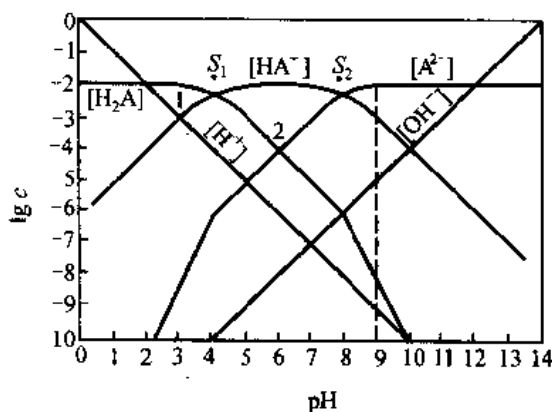


图 2-5 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 的浓度对数图 ($\text{p}K_{\text{a}_1} = 4, \text{p}K_{\text{a}_2} = 8$)

多元酸的浓度对数图与一元弱酸相比要复杂一些, 并有以下两点不同:

a. 分布线经过体系点时, 斜率会不断改变。以图 2-5 中的体系点 S_2 为例, A^{2-} 的分布线的准线(即斜率为 $\pm 2, \pm 1$ 和零的直线)在 S_2 的右方斜率为零, 而在 S_1 至 S_2 段其斜率为 $+1$, 在 S_1 左方斜率为 $+2$ 。可见, 向左方延伸的分布线的准线每经过一个体系点, 斜率都要加 1。向右方延伸的分布线的准线, 每经过一个体系点, 其斜率都要减 1。

A^{2-} 的分布分数 $\delta_{\text{A}^{2-}}$ 的代数表达式为

$$\delta_{\text{A}^{2-}} = \frac{K_{\text{a}_1} K_{\text{a}_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a}_1} [\text{H}^+] + K_{\text{a}_1} K_{\text{a}_2}}$$

如果 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}_1} - 1.3$, 即 $[\text{H}^+] > 20K_{\text{a}_1}$, 那么, 在上式分母中 $[\text{H}^+]^2$ 是最大的, 而且它比其余二项之和还要大 20 倍, 所以后面这二项可以忽略:

$$[\text{A}^{2-}] = c\delta_{\text{A}^{2-}} = cK_{\text{a}_1} K_{\text{a}_2} / [\text{H}^+]^2$$

两边取对数:

$$-\lg[\text{A}^{2-}] = \lg c + \lg \delta_{\text{A}^{2-}} = \lg c + \lg(K_{\text{a}_1} K_{\text{a}_2}) - \lg[\text{H}^+]^2$$

得:

$$\lg[\text{A}^{2-}] = \lg c + \lg(K_{\text{a}_1} K_{\text{a}_2}) + 2\text{pH}$$

即当 pH 小于 pK_{a_1} 1.3 个对数单位时, A^{2-} 分布线的斜率在对数图上为 +2。

当 pH 为其他值时, 也可仿此讨论 A^{2-} 或其他形式分布线的斜率。

b. 当数个体系点彼此相距不足 2 个对数单位时, 各分布线之间将会有影响。而当各体系点之间相距较远时, 如 H_3PO_4 的 S_1, S_2, S_3 点的横坐标分别为 2.21, 7.20 和 12.36, 则可以认为分布线之间没有影响。此时, 对于每个体系点附近的分布线, 都可以像绘制一元酸那样, 不用考虑其他体系点对分布线形变的影响。

2.4.4 对数图解法的应用

对数图解法大致有以下几方面的应用。

1. 计算 pH

a. 以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 为例, 从(2-9)式

$$[H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$$

由图 2-4 可见, $[Ac^-]$ 线与 $[H^+]$ 线在高浓度时相交(见图中交点 1), 即 HAc 是 H^+ 的主要提供者。而由 H_2O 解离产生的 H^+ (从交点 1 垂直向下画一条虚线, 该虚线与 OH^- 的交点 M 已超出图 2-4 的下端线) 小于 $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此, 可以认为

$$[H^+] \approx [Ac^-]$$

上式即是图 2-4 中的交点 1, 由此得到 pH 约为 3.4。在这种情况下, 若用代数法求解, 应采用最简式, 即(2-14)式。

b. 求 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ 的 pH。与上面的讨论相同, 此时

$$[OH^-] \approx [HAc]$$

即图 2-4 中的交点 2, 由此向纵坐标投影, pOH 约为 5.7, $pH = 14 - 5.7 = 8.3$ 。交点 2 也是强碱滴定 HAc 的计量点。

c. 某二元酸的 $pK_{a_1} = 4, pK_{a_2} = 8$, 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 pH。从图 2-5 交点 1 向纵坐标投影, pH 约为 3.1。从图可见, 该二元酸的二级解离及水的解离均应忽略。

d. 计算 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, pK_{a_1} = 4, pK_{a_2} = 8$ 的两性物质 NaHA 的 pH。参见(2-9b)式, 列出质子条件

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A] + [OH^-]$$

或写为

$$[H^+] + [H_2A] = [A^{2-}] + [OH^-]$$

在图 2-5 $[HA^-]$ 分布线的下方, $[H_2A] \gg [H^+], [A^{2-}] \gg [OH^-]$, 所以

$$[H_2A] \approx [A^{2-}]$$

上式即图 2-5 的交点 2。由该点所对应的 pH 约为 6.1。

2. 计算各种分布形式的浓度和分布分数 δ

仍以 $pK_{a_1} = 4, pK_{a_2} = 8$ 的二元弱酸 H_2A 为例, 设其总浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用强碱调

pH 等于 9, 求各种分布形式的浓度。

先在图 2-5 上, 于横坐标为 9 之处向上画一条虚线, 从这条虚线上可直接查得各种低浓度的形式。

$$p[\text{H}_2\text{A}] = 8.2$$

$$p[\text{HA}^-] = 3.2$$

但对于高浓度的 $[\text{A}^{2-}]$, 难以从图上直接查得, 可用算式计算

$$\begin{aligned} [\text{A}^{2-}] &= c_{\text{H}_2\text{A}} - [\text{HA}^-] - [\text{H}_2\text{A}] \\ &= 0.01 - 10^{-3.2} - 10^{-8.2} \\ &= 9.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

求出各分布形式的浓度后, 对应的分布分数也容易求得。

$$\delta_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \frac{10^{-8.2}}{10^{-2}} = 10^{-6.2} = 6.3 \times 10^{-7}$$

$$\delta_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{c} = \frac{10^{-3.2}}{10^{-2}} = 10^{-1.2} = 6.3 \times 10^{-2}$$

$$\delta_{\text{A}^{2-}} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c} = \frac{9.4 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 0.94$$

除上述内容之外, 对数图解法还在滴定曲线, 终点误差等方面有广泛的应用。另外, 对数图解法在络合, 沉淀和氧化还原平衡中的应用同样能够产生较好的效果。

2.5 酸碱缓冲溶液

缓冲现象在自然界和人类社会中普遍存在, “buffer”一词的意思就是弹簧等对冲力的缓解。在化学上, 借用“buffer”来表达能减缓因外加强酸或强碱以及稀释而引起的 pH 急剧变化的作用, 这种溶液被称为 pH 缓冲溶液。

缓冲溶液一般是由浓度较大的弱酸及其共轭碱所组成, 如 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$, $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ 等, 这种类型的缓冲溶液除了具有抗外加强酸强碱的作用外, 还有抗稀释的作用。在高浓度的强酸或强碱溶液中, 由于 H^+ 或 OH^- 的浓度本来就很高, 外加少量酸或碱不会对溶液的酸度产生太大的影响, 在这种情况下, 强酸 ($\text{pH} < 2$) 强碱 ($\text{pH} > 12$) 也是缓冲溶液, 但这类缓冲溶液不具有抗稀释的作用。

2.5.1 缓冲溶液 pH 的计算

分析化学用到很多缓冲溶液, 多数为控制溶液的 pH, 还有一些是测量溶液 pH 时用作参照标准, 称为标准缓冲溶液。关于缓冲溶液的配制, 可参考有关手册和参考书上的配方, 也可以根据计算结果进行配制。

作为一般控制酸度用的缓冲溶液,因为缓冲剂本身的浓度较大,对计算结果也不要求十分准确,可以采用近似方法进行计算。

以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HA} \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{A}^{-}$ 为例

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{[\text{A}^{-}]}{[\text{HA}]} \quad (2-32)$$

平衡浓度 $[\text{HA}]$, $[\text{A}^{-}]$ 可以认为分别等于它们的初始浓度 c_{HA} 和 c_{A} , 即

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{HA}}} \quad (2-33)$$

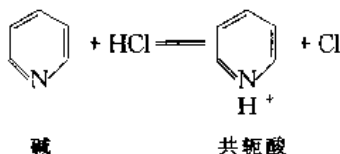
例 21 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 缓冲溶液的 pH。

解 已知 NH_3 的 $K_{\text{b}} = 1.6 \times 10^{-5}$, 所以, NH_4^{+} 的 $K_{\text{a}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}} = 5.6 \times 10^{-10}$, 由于 $c_{\text{NH}_4^{+}}$ 和 c_{NH_3} 均较大, 故可采用 (2-33) 式计算, 求得

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^{+}}} \\ &= 9.26 + \lg \frac{0.20}{0.10} \\ &= 9.56 \end{aligned}$$

例 22 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡啶和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 等体积相混合是否为缓冲溶液? 计算溶液的 pH。

解 吡啶为有机弱碱, 与 HCl 作用, 生成吡啶盐酸盐



生成吡啶盐的物质的量和加入 HCl 的物质的量相等, 两溶液等体积混合后, 吡啶盐酸盐的浓度为 $\frac{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 未作用的吡啶的浓度为 $\frac{(0.30 - 0.10) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溶液中同时存在吡啶盐及吡啶, 且彼此浓度都很大, 所以该溶液是缓冲溶液。

吡啶的 $K_{\text{b}} = 1.7 \times 10^{-9}$, 吡啶盐酸盐的 $K_{\text{a}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}} = 5.9 \times 10^{-6}$, 用 (2-33) 式计算, 得到

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{c_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}}{c_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^{+}}} \\ &= 5.23 + \lg \frac{0.10}{0.050} \\ &= 5.53 \end{aligned}$$

标准缓冲溶液的 pH 是由精确的实验测定的, 如果要以理论计算加以核对,

必须校正离子强度。

例 23 考虑离子强度的影响, 计算 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4 - 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液的 pH, 并与标准值 ($\text{pH}=6.86$) 相比较。

解 不考虑离子强度的影响。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_{a_2} \frac{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{HPO}_4^{2-}}} = K_{a_2} \frac{0.025}{0.025} = K_{a_2} \\ &= 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 7.20 \end{aligned}$$

计算结果与标准值相差颇大, 产生偏差的原因, 是因为实测得到的是 H^+ 的活度, 而用上式计算的是 H^+ 的浓度, 须转换为活度才行。

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{K}^+} \times 1^2 + c_{\text{Na}^+} \times 1^2 + c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \times 1^2 + c_{\text{HPO}_4^{2-}} \times 2^2) \\ &= \frac{1}{2} (0.025 + 2 \times 0.025 + 0.025 + 0.025 \times 4) \\ &= 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

由附录表 3 和附录表 4 查得 $\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.77$, $\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}} = 0.355$ 。

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+} &= K_{a_2} \frac{a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{a_{\text{HPO}_4^{2-}}} = K_{a_2} \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}} [\text{HPO}_4^{2-}]} \\ &= 6.3 \times 10^{-8} \times \frac{0.77 \times 0.025}{0.355 \times 0.025} \\ &= 1.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= -\lg a_{\text{H}^+} = 6.86 \end{aligned}$$

计算结果与标准值一致。

2.5.2 缓冲指数

缓冲指数的定义是

$$\beta = \frac{dc}{dpH} \quad (2-34)$$

它的物理意义是相关酸碱组分分布线的斜率。式(2-34)中 dc 和 dpH 分别为所加入强酸(或强碱)及 pH 的无穷小量。缓冲指数具有加合性, 以 $\text{HA}-\text{A}^-$ 缓冲体系的水溶液为例, 式(2-34)中的 β 为 H^+ , OH^- 及 HA (或 A^-) 三者的缓冲指数 β_{H^+} , β_{OH^-} , β_{HA} 的加合, 即

$$\beta = \beta_{\text{H}^+} + \beta_{\text{OH}^-} + \beta_{\text{HA}} \quad (1)$$

由于 HA 和 A^- 是共轭的, 两者只能由其一为缓冲指数提供数值。从式(2-34)

$$\begin{aligned}\frac{dc}{dpH} &= \beta = \beta_{H^+} + \beta_{OH^-} + \beta_{HA} \\ &= \frac{d[H^+]}{dpH} + \frac{d[OH^-]}{dpH} + \frac{d[HA]}{dpH}\end{aligned}\quad (2)$$

也就是说 $dc = d[H^+] + d[OH^-] + d[HA]$ 。对式(2)进行推导后得到:

$$\beta = 2.3[H^+] + 2.3[OH^-] + 2.3 \delta_{HA} \delta_A c_{HA} \quad (3)$$

式(3)中的 c_{HA} 为 $HA-A^-$ 的总浓度。当由强酸控制溶液的 pH 时, 式(3)可简化为

$$\beta = 2.3[H^+] \quad (4)$$

而对于强碱溶液

$$\beta = 2.3[OH^-] \quad (5)$$

如果 HA 为弱酸且溶液的 pH 在 $pK_a \pm 1$ 范围内时, 可以认为

$$\beta = 2.3 \delta_{HA} \delta_{A^-} c_{HA} \quad (2-35)$$

此时溶液的 pH 由 $HA-A^-$ 缓冲体系控制。 β_{HA} 对 H^+ 求导, 并令求导之值为零, 可求得 β_{HA} 的极大值

$$\frac{d\beta_{HA}}{d[H^+]} = 2.3 c_{HA} \times \frac{K_a - [H^+]}{(K_a + [H^+])^2} = 0 \quad (2-36)$$

可见当 $K_a = [H^+]$, 即 $pK_a = pH$, 或 $[HA] = [A^-]$ 时, β_{HA} 有极大值。将 $K_a = [H^+]$ 代入式(2-35)可得

$$\beta = \frac{2.3 c_{HA}}{4} = 0.58 c_{HA} \quad (2-37)$$

式(2-37)说明缓冲指数 β 与 c_{HA} 成正比, 在图 2-6 中, 相当于通过点 M 的切线, 其斜率为 0.58。

如果缓冲组分之比偏离了 1:1, 对于相同的 c_{HA} , 缓冲指数就会减小。现假设 $[HA]:[A^-]$ 为 1:10, 从式(2-35)

$$\begin{aligned}\beta &= 2.3 \times \frac{[HA]}{c_{HA}} \times \frac{[A^-]}{c_{HA}} \times c_{HA} \\ &= 2.3 \times \frac{1}{11} \times \frac{10}{11} \times c_{HA} \\ &= 0.19 c_{HA}\end{aligned}$$

与缓冲组分为 1:1 时相比, 缓冲指数减少了约 2 倍。在图 2-6 中, 相对于通过

点 N 的切线,其斜率为 0.19。

缓冲指数是在指定 pH 时衡量一个缓冲体系的重要指标。

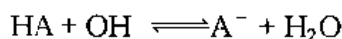
2.5.3 缓冲容量

缓冲容量 α 的定义为

$$\alpha = \Delta c = \bar{\beta} \Delta \text{pH} \quad (2-38)$$

它的物理意义是,某缓冲溶液因外加强酸或强碱的量为 Δc 而发生 pH 的变化,变化的幅度为 ΔpH , $\bar{\beta}$ 为 ΔpH 区间缓冲溶液所具有的平均缓冲指数。

设于某缓冲溶液 $\text{HA} - \text{A}^-$ 中,加入浓度为 $\alpha (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的 NaOH ,会发生以下反应



反应产物为 A^- ,于是缓冲容量 α 由

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

表述,为简便起见,本文只讨论由 $\text{HA} - \text{A}^-$ 所提供的缓冲容量,即认为

$$\alpha = \alpha^{\text{A}^-}$$

于是

$$\alpha = \Delta[\text{A}^-] \quad (2-39)$$

在式(2-39)中, $\Delta[\text{A}^-] = [\text{A}^-]_2 - [\text{A}^-]_1$, $\Delta[\text{HA}] = [\text{HA}]_2 - [\text{HA}]_1$ 。由于是共轭体系, $\Delta[\text{A}^-]$ 与 $\Delta[\text{HA}]$ 彼此数值相等,符号相反。下标 1 和 2 分别是 pH 变化的始态和终态。 $[\text{A}^-]$ 是 pH 的函数, ΔpH 是缓冲范围。用 pH 表达 $\Delta[\text{A}^-]$ 就得到缓冲容量 α 在缓冲范围 $\text{pH}_1 \sim \text{pH}_2$ 的表达式和计算式

$$\alpha = \Delta[\text{A}^-] = (\delta_2^{\text{A}^-} - \delta_1^{\text{A}^-}) c_{\text{HA}} \quad (2-40)$$

式(2-40)中的 $\delta_2^{\text{A}^-}$, $\delta_1^{\text{A}^-}$ 分别为 A^- 在 pH_2 和 pH_1 时的分布分数。 c_{HA} 为缓冲组分的总浓度, $c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ 。

例 24 设 $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 缓冲体系的体积为 1L,总浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{p}K_a = 4.74$,求该体系从 pH 3.74 改变至 5.74 时所具有的缓冲容量 α 。

解 在 $\text{pH} = 5.74$ 时, A^- 的分布分数 $\delta_2^{\text{A}^-}$ 为

$$\begin{aligned} \delta_2^{\text{A}^-} &= \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \\ &= \frac{10^{-4.74}}{10^{-4.74} + 10^{-5.74}} \\ &= 0.91 \end{aligned}$$

在 $\text{pH} = 3.74$ 时,同上述计算,得到

$$\delta_1^{\text{A}^-} = 0.091$$

把 $\delta_2^{\text{A}^-}$ 和 $\delta_1^{\text{A}^-}$ 代入(2-40)

$$\begin{aligned}\alpha &= \Delta[\text{A}^-] \\ &= (\delta_2^{\text{A}^-} - \delta_1^{\text{A}^-}) c_{\text{HA}} \\ &= (0.91 - 0.091) \times 0.1 \\ &= 0.082 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

即,如果要把总浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体积为 1 L , $\text{pH} = 3.74$ 的 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 溶液调整到 $\text{pH} = 5.74$, 需加 NaOH 的量为 0.082 mol , 或 NaOH 固体 3.28 g 。

从缓冲组分的分布分数 δ 曲线来讨论缓冲容量的概念更为方便和直观。图 2-6 中的 ΔpH 是缓冲范围, 纵坐标所表示的 $\Delta\delta$ 乘以 c_{HA} 等于 $\Delta[\text{A}^-]$, 即缓冲容量 α 。

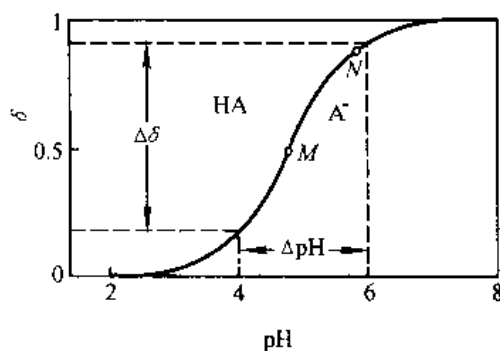


图 2-6 缓冲容量的概念示意图

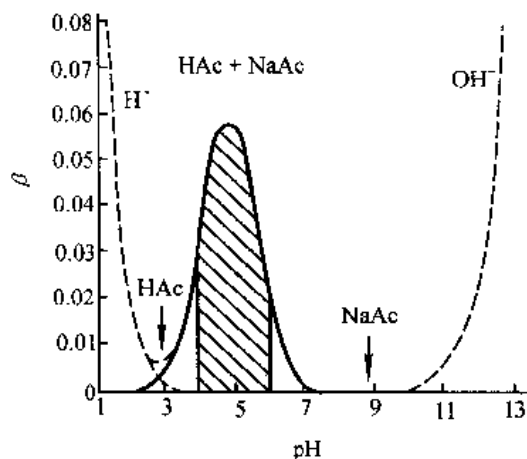


图 2-7 总浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 溶液在不同 pH 的缓冲指数 β 及在 $\text{pH} = 4 \sim 6$ 时的缓冲容量 α (阴影部分)

图2-7中实线是 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc} - \text{Ac}^-$ 溶液在不同 pH 时的缓冲指数 β , 虚线表示强酸 ($\text{pH} < 3$) 和强碱 ($\text{pH} > 11$) 溶液的缓冲指数 β , 以及在 pH 4~6 时, $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 体系所具有的缓冲容量 α 。

2.5.4 重要缓冲溶液

表2-1列出最常用的几种标准缓冲溶液, 它们的 pH 是经过准确的实验测得的, 目前已被国际上规定作为测定溶液 pH 时的标准溶液。

表 2-1 pH 标准溶液

pH 标准溶液	(pH 标准值, 25℃)
饱和酒石酸氢钾 ($0.034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.56
$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾	4.01
$0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4 - 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$	6.86
$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼砂	9.18

分析化学中用于控制溶液酸度的缓冲溶液很多, 通常根据实际情况, 选用不同的缓冲溶液。缓冲溶液选择的原则是:

- 缓冲溶液对测量过程应没有干扰。
- 所需控制的 pH 应在缓冲溶液的缓冲范围之内。如果缓冲溶液是由弱酸及其共轭碱组成的, $\text{p}K_{\text{a}}$ 值应尽量与所需控制的 pH 一致, 即 $\text{p}K_{\text{a}} \approx \text{pH}$ 。
- 缓冲溶液应有足够的缓冲容量, 以满足实际工作的需要。
- 缓冲物质应廉价易得, 避免污染。

附录表5列出若干常用于控制溶液酸度 (pH 2~11) 的缓冲溶液。根据它们的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值的大小, 就可知道其最适缓冲 pH 范围。

在分析化学中, 有时需要广泛 pH 范围的缓冲溶液, 这时可采用多元酸及其共轭碱组成的缓冲体系。在这样的体系中, 由于存在多种 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值不同的共轭酸碱, 因而能在广泛的 pH 范围内起缓冲作用。例如将柠檬酸 ($\text{p}K_{\text{a}_1} = 3.13, \text{p}K_{\text{a}_2} = 4.76, \text{p}K_{\text{a}_3} = 6.40$) 和磷酸氢二钠 (H_3PO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}_1} = 2.12, \text{p}K_{\text{a}_2} = 7.20, \text{p}K_{\text{a}_3} = 12.36$) 两种溶液按不同比例混合, 可得到控制 pH 为 2~8 的系列缓冲溶液。

2.6 酸碱指示剂

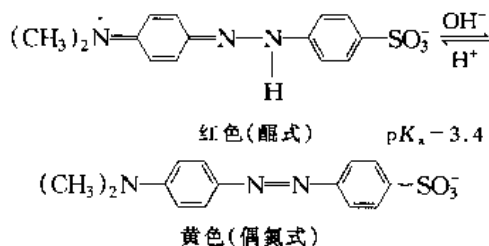
2.1~2.5 是酸碱平衡的内容。从本节开始, 将以上述原理为指导, 讨论酸

碱滴定。

2.6.1 酸碱指示剂的原理

酸碱指示剂一般是弱的有机酸或有机碱,它的酸式与其共轭碱式相比应具有明显不同的色调。当溶液的 pH 改变时,指示剂失去质子由酸式转变为碱式,或得到质子由碱式转化为酸式,由于结构上的改变,从而引起颜色的变化。

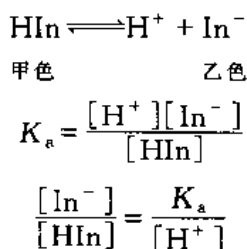
例如甲基橙(MO)^①



由平衡关系可以看出,增大酸度,甲基橙以醌式双极离子形式存在,溶液呈红色;降低酸度,它以偶氮形式存在,溶液显黄色。

又如酚酞(PP)^②,在酸性溶液中无色,在碱性溶液中转化为醌式后显红色。

指示剂的酸式 HIn(甲色)和碱式 In⁻(乙色)在溶液中达到平衡:



比值 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ 是 $[\text{H}^+]$ 的函数。一般说来,如果 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq 10$, 看到的是乙色; $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq 0.1$, 看到的是甲色; 当 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1$ 时, $\text{pH} = \text{p}K_a$, 称为指示剂的理论变色点, 此时溶液为甲乙的混合色。

指示剂的变色范围(指从一色调改变至另一色调)不是根据 $\text{p}K_a$ 计算出来的, 而是依靠眼睛观察出来的。由于人眼对各种颜色的敏感度不同, 加上两种颜色互相影响, 所以实际观察结果彼此常有差别。例如甲基橙的变色范围, 有报道分别为 3.1~4.4, 3.2~4.5 和 2.9~4.3 等。

① Methyl Orange 缩写为 MO。

② Phenolphthalein 缩写为 PP。

附录表6中列出常用酸碱指示剂及其变色范围,大多数指示剂的变色范围是1.6~1.8pH单位。用来确定滴定终点的变色点,应在变色范围之内。

2.6.2 指示剂的用量

对于双色指示剂,例如甲基橙等,由指示剂的解离可以看出,指示剂用量的多少,不会影响指示剂变色点的pH。但是,如果指示剂用量太多了,色调的变化会不明显,而且指示剂本身也会消耗一些滴定剂,带来误差。

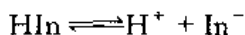
对于单色指示剂,指示剂用量的多少对它的变色范围是有影响的。例如酚酞,它的酸式无色,碱式红色。设实验者观察红色形式酚酞的最低浓度为 c_0 ,它应该是固定不变的。又假设指示剂的总浓度为 c ,由指示剂的离解平衡式可以看出,

$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{c_0}{c - c_0}$$

如果 c 增大了,因为 K_a, c_0 都是定值,所以 H^+ 浓度就会相应地增大。就是说,指示剂会在较低的pH值时变色。例如在50~100 mL溶液中加入2~3滴0.1%酚酞,pH \approx 9出现微红,而在同样情况下加10滴酚酞,则在pH \approx 8时出现微红。

2.6.3 离子强度的影响

指示剂颜色的变化,受溶液中 H^+ 活度的影响。例如,对于下列酸碱指示剂:



$$\begin{aligned} a_{H^+} &= K_a^0 \frac{a_{HIn}}{a_{In^-}} \\ &= K_a^0 \frac{\gamma_{HIn}[HIn]}{\gamma_{In^-}[In^-]} \end{aligned}$$

当 $\frac{[HIn]}{[In^-]} = 1$,即达到指示剂理论变色点时,得到

$$a_{H^+} = K_a^0 \frac{\gamma_{HIn}}{\gamma_{In^-}}$$

因为 $\gamma_{HIn} \approx 1$,所以指示剂的理论变色点为:

$$pH = -\lg a_{H^+} = pK_a^0 + \lg \gamma_{In^-}$$

式中 K_a^0 为指示剂的活度常数。根据(2-3)式,可求得上述指示剂的理论变色点为:

$$\text{pH} = \text{pK}_a^0 - 0.5 z^2 \sqrt{I}$$

对于上例,增加离子强度,指示剂的理论变色点变小。

指示剂的变色点的改变还受其他因素的影响。例如温度的改变及胶体的存在等。

2.6.4 混合指示剂

在酸碱滴定中,有时需要将滴定终点限制在很窄的 pH 范围内,这时可采用混合指示剂。混合指示剂有两类:一类是同时使用两种指示剂,利用彼此颜色之间的互补作用,使变色更加敏锐。例如,溴甲酚绿($\text{pK}_a = 4.9$)和甲基红($\text{pK}_a = 5.2$),前者的酸色为黄色,碱色为蓝色;后者的酸色为红色,碱色为黄色。当它们混合后,由于共同作用的结果,在酸性条件下显橙色(黄+红),在碱性条件下显绿色(蓝+黄)。而在化学计量点附近 $\text{pH} \approx 5.1$ 时,溴甲酚绿的碱性成分较多,呈绿色,甲基红的酸性成分较多,呈橙红色,两种颜色互补,溶液近乎无色,色调变化极为敏锐。另一类混合指示剂是由指示剂与惰性染料(如亚甲基蓝,靛蓝二磺酸钠)组成的,其作用原理与前面讲到的一样,也是利用颜色的互补作用来提高变色的敏锐度。

附录表 7 中列出若干常用混合酸碱指示剂。

应当指出,由于人眼观察颜色时判别能力的限制,对非混合指示剂,终点颜色变化约有 $\pm 0.3\text{pH}$ 单位的不确定度。如果使用混合指示剂,则会有 $\pm 0.2\text{pH}$ 的不确定度。一般来说,以 $\Delta\text{pH} = \pm 0.3$ 作为目测法判别滴定终点的界限。若采用电位法或其他仪器分析方法确定终点,能进一步提高滴定分析的准确度。

2.7 酸碱滴定基本原理

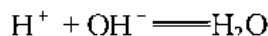
酸碱滴定是以酸碱反应为基础的滴定分析方法。作为标准物质的滴定剂应选用强酸或强碱,如 HCl , NaOH 等。待测的则是具有适当强度的酸碱物质,如 NaOH , NH_3 , Na_2CO_3 , HAc , H_3PO_4 和 HCl 等。

在酸碱滴定中,溶液的 pH 怎样随着标准物质的滴入而改变,怎样选择指示剂确定滴定终点,并使该终点能充分接近化学计量点,从而获得尽量准确的测定结果,是至关重要的。根据前面讲过的酸碱平衡原理,通过计算,以溶液的 pH 为纵坐标,所滴入的滴定剂的物质的量或体积为横坐标,绘制滴定曲线,它能展示滴定过程中 pH 的变化规律。下面介绍几种类型的滴定曲线,以了解被测定物质的解离常数,浓度等因素对滴定突跃的影响,并介绍如何正确选择指示

剂等。

2.7.1 用强碱滴定强酸

用标准 NaOH 滴定 HCl, 滴定反应为



滴定常数 $K_t = 1/K_w = 10^{14.00}$ 。根据质子条件

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + [\text{OH}^-] - c_b \quad (2-41)$$

式(2-41)中 c_{HCl} 为滴定过程中盐酸的浓度, c_b 为 NaOH 加入到被滴溶液后的瞬时浓度, c_{HCl} 和 c_b 均随滴定反应的进行而不断变化着, 可用滴定分数 a 来衡量滴定反应进行的程度, 在酸碱滴定中

$$a = \frac{\text{加入碱的物质的量}}{\text{酸起始的物质的量}} = \frac{c_b V_{\text{总}}}{c_{\text{HCl}} V_{\text{总}}} \\ = \frac{c_b}{c_{\text{HCl}}}$$

也有称 a 为滴入比或滴入百分率的, 将 $a = \frac{c_b}{c_{\text{HCl}}}$ 代入式(2-41), 并使用 $[\text{OH}^-]$

$= \frac{1}{K_t [\text{H}^+]}$, 可推导强碱滴定强酸的滴定曲线方程为

$$K_t [\text{H}^+]^2 + K_t c_{\text{HCl}} (a - 1) [\text{H}^+] - 1 = 0 \quad (2-42a)$$

或

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HCl}}}{2} (1 - a) + \left[\frac{c_{\text{HCl}}^2}{4} (1 - a)^2 + K_t^{-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-42b)$$

为简便起见, 设标准 NaOH 的浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其滴入的体积 V_b 在 $0 \text{ mL} \sim 40 \text{ mL}$ 之间变动, 又设被滴定的 HCl 的浓度与 NaOH 相同, 其体积 V_{HCl} 为 20.00 mL , 于是式(2-42)中的 a 就转化为体积之比

$$a = \frac{c(\text{NaOH, 标准}) V_b}{c(\text{HCl, 起始}) V_{\text{HCl}}} = \frac{V_b}{20} \quad (2-43)$$

令 a 在 $0 \sim 2$ 范围内取值, 步长 0.001 , 从式(2-42)可用计算机解出对应每个 a 值的 $[\text{H}^+]$, 并绘出滴定曲线。

注意在用式(2-42)解出 $[\text{H}^+]$ 后, 还须除以一个反映体积变化的因子 $\left(1 + \frac{V_b}{V_{\text{HCl}}}\right)$, 才是实际滴定过程中的 $[\text{H}^+]$ 或 pH。把最终 pH 计算结果列入表

2-2中,并绘成图 2-8。

表 2-2 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 20.00 mL 相同浓度的 HCl

加入标准 NaOH (V/mL)	滴定分数 a	剩余 HCl 或过量 NaOH (V/mL)	pH
0.00	0.000	20.00	1.00
18.00	0.900	2.00	2.28
19.80	0.990	0.20	3.30
19.96	0.998	0.04	4.00
19.98	0.999	0.02	4.30
20.00	1.000	0.00	7.00
20.02	1.001	0.02	9.70
20.04	1.002	0.04	10.00
20.20	1.010	0.20	10.70
22.00	1.100	2.00	11.70
40.00	2.000	20.00	12.52

在上述计算中,当 $a = 1.000$ 时是化学计量点的 pH,此时 $\text{pH} = 7.00$ 。当 $a = 0.999$ 至 $a = 1.001$ 时所计算的 pH 分别为 4.30 和 9.70,这一 pH 区间称为该滴定曲线的突跃范围。所选择的指示剂其 pK_a 应落在突跃范围内。从理论上讲,指示剂的 pK_a 距化学计量点 ($\text{pH} = 7.00$) 越近越好,但实际上,由于与测定无关的 CO_2 在 $\text{pH} > 5$ 时会参与滴定反应,所以滴定最好在 $\text{pH} < 5$ 时结束。

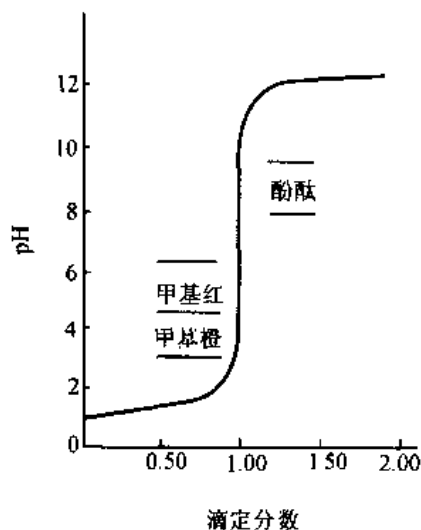


图 2-8 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定
 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 的滴定曲线

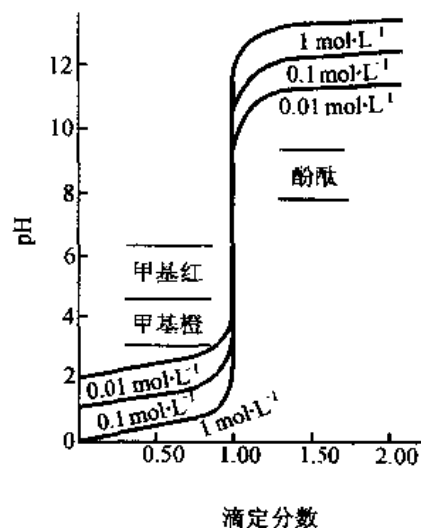


图 2-9 不同浓度 NaOH 滴定不同浓
度 HCl 时的滴定曲线

从式(2-42)可见,滴定突跃的大小与被滴定物质及标准物质的浓度有关,通过计算,可以得到不同浓度 NaOH 与 HCl 的滴定曲线(图 2-9)。当酸碱浓度增大 10 倍时,滴定突跃部分的 pH 变化范围增加两个 pH 单位。用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl,突跃为 3.3~10.7,此时若以甲基橙为指示剂,滴定至黄色为终点,滴定误差将小于 0.1%。若用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl,突跃减小为 5.3~8.7,这时由于滴定突跃变小了,指示剂的选择就受到限制。要使误差 < 0.1%,最好用甲基红作指示剂。另外,还应煮沸溶液排除 CO_2 的影响。

2.7.2 用强碱滴定一元弱酸

在计算一元弱酸 pH 时,曾导出(2-11)式,它只适用于水溶液中弱酸 HA pH 的计算,为了使该式有更广泛的用途,我们再引入以下关系

$$a = \frac{c_b}{c_{\text{HA}}} \quad (2-44)$$

a 为滴定分数, c_b 是于 c_{HA} 中加入强碱后所形成的碱的瞬时浓度。质子条件为

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] - c_b \\ &= c_{\text{HA}} \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - ac_{\text{HA}} \end{aligned} \quad (2-45)$$

上式经过推导后得到

$$[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2(K_a + ac_{\text{HA}}) - [\text{H}^+](K_a c_{\text{HA}}(1-a) + K_w) - K_a K_w = 0 \quad (2-46)$$

当 $a=0$ 时,(2-46)式即为(2-11)式。

当 $a=0.5$, $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$, 共轭型缓冲溶液的缓冲指数 β 具有极大值的情况[见(2-37)式]。

当 a 在 0~2 的范围内取值,由计算机计算并绘制强碱滴定一元弱酸的滴定曲线,如图 2-10 所示。其中,当 $a=1.000$ 时,为化学计量点。

从图 2-10 可见,酸愈弱,突跃范围愈小。如果要求测量误差不大于 0.2%, $K_a c \leq 10^{-8}$ 是目测法测定弱酸的界限。也就是说当 $K_a c < 10^{-8}$ 时,用目测法不可能得到准确的测量结果。

以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定相同浓度的 HAc 为例,突跃范围在 pH 7.74~9.70 之间。化学计量点 pH 为 8.72,计算方法可参见例 2-9,或图 2-4 的交点 2。

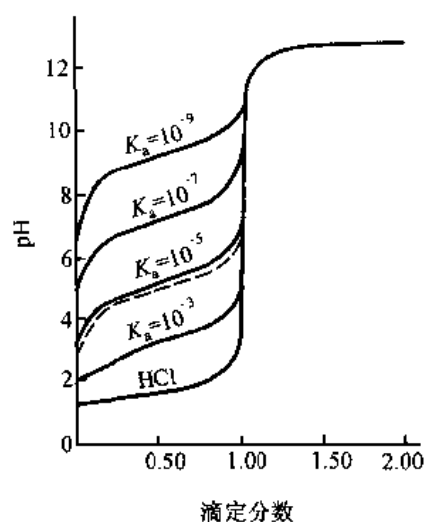
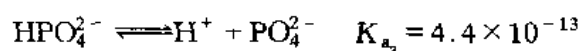
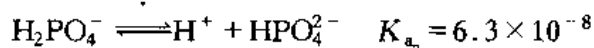
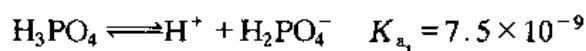


图 2-10 用强碱滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 各种强度酸的滴定曲线, 其中虚线为 HAc

2.7.3 多元酸和混合酸的滴定

用强碱滴定多元酸, 例如, 用等浓度的 NaOH 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$, 各级解离常数为



首先 H_3PO_4 被中和, 生成 H_2PO_4^- , 出现第一个化学计量点; 然后 H_2PO_4^- 继续被中和, 生成 HPO_4^{2-} , 出现第二个化学计量点; HPO_4^{2-} 的 K_{a_3} 太小, $cK_{a_3} \ll 10^{-8}$, 不能直接滴定。NaOH 滴定 H_3PO_4 的滴定曲线见图 2-11。

准确计算多元酸的滴定曲线, 涉及到比较麻烦的数学处理, 这里不予介绍。下面只讨论化学计量点 pH 的计算和指示剂的选择。

第一化学计量点: 用 NaOH 滴定 H_3PO_4 至第一化学计量点时, 产物是 H_2PO_4^- , 浓度为 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 它是两性物质, 因为 $K_{a_2}c \gg K_w$, 溶液的 pH 按

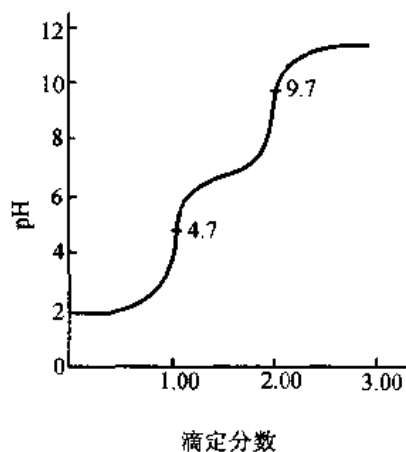


图 2-11 H_3PO_4 的滴定曲线

(2-25)式计算,求得

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} c}{K_{a_1} + c}} \\
 &= \sqrt{\frac{7.5 \times 10^{-3} \times 6.3 \times 10^{-8} \times 0.050}{7.5 \times 10^{-3} + 5.0 \times 10^{-2}}} \\
 &= 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 \text{pH} &= 4.70
 \end{aligned} \tag{1}$$

如以甲基橙为指示剂,终点由红变黄,测定结果的误差约为-0.5%。

第二化学计量点: H_3PO_4 作为二元酸被滴定,产物是 HPO_4^{2-} , 浓度为 $0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 按(2-24)式计算,求得

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{a_2}(K_{a_3}c + K_w)}{K_{a_2} + c}} \\
 &= \sqrt{\frac{6.3 \times 10^{-8}(4.4 \times 10^{-13} \times 0.033 + 1.0 \times 10^{-14})}{0.033}} \\
 &= 2.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 \text{pH} &= 9.66
 \end{aligned} \tag{2}$$

应选用百里酚酞(变色点 $\text{pH} \approx 10$)作指示剂,终点颜色由无色变为浅蓝,误差约为+0.3%。

第三化学计量点:由于 H_3PO_4 的 K_{a_3} 太小,故 HPO_4^{2-} 不能用常规方法滴定,但加入中性 CaCl_2 溶液形成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀,可将 H^+ 释放出来,这样,第三个氢离子也就可以滴定了(详见 2.9.3 弱酸的强化法)。

用强碱滴定多元酸时,第一化学计量点附近的 pH 突跃大小与 K_{a_1}/K_{a_2} 有关,其它化学计量点也是这样,与相邻两级离解常数的比值有关。如果 K_{a_1}/K_{a_2} 太小, H_nB 尚未被中和完时, H_{n-1}B^- 就开始参加反应,致使化学计量点附近 H^+ 浓度没有明显的突变,因而无法确定化学计量点。如果检测终点的误差约 0.3pH 单位,要保证滴定误差约为 0.5%, K_{a_1}/K_{a_2} 必须大于 10^5 。这一结论可通过计算化学计量点附近终点误差而得到(见 2.8 终点误差)。

通常,对多元酸的滴定,首先根据 $cK_{a_1} \geq 10^{-8}$ 与否,判断能否对第一级解离的 H^+ 进行准确的滴定,然后再看相邻两级 K_a 的比值是否大于 10^5 ,以此判断第二级解离的 H^+ 是否对上述滴定产生干扰。

例如草酸, $K_{a_1} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5}$, $K_{a_1}/K_{a_2} \approx 10^3$, 故不能准确进行分步滴定。但 K_{a_1} , K_{a_2} 均较大,只要草酸浓度不很稀,可按二元酸一次被滴

定,化学计量点附近,有较大突跃。

混合酸滴定的情况和多元酸相似,用强碱滴定弱酸 HA(解离常数 K_a , 浓度 c_1) 和 HB(解离常数 K'_a , 浓度 c_2) 的混合溶液,其中 HA 为较强的弱酸($c_1 K_a > 10^{-8}$)。如果两种弱酸的浓度较大,且又相等,在第一化学计量点时,溶液中的 H^+ 浓度可按式计算

$$[H^+] = \sqrt{K_a K'_a}$$

或

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK'_a)$$

同样,只有当 $K_a/K'_a > 10^5$ 时,才能准确滴定第一种弱酸 HA。如果两者的浓度不相等,则要求 $c_1 K_a/c_2 K'_a > 10^5$,才能准确滴定第一种弱酸 HA。

2.8 终点误差

终点误差公式的推导过程将在第三章学习,这里仅使用终点误差公式进行有关计算。

2.8.1 强碱滴定强酸

用 OH^- 滴定 H^+ 终点误差(E_t)被定义为

$$E_t = \frac{[OH^-]_{ep} - [H^+]_{ep}}{c_{HX}^{sp}} \quad (2-47)$$

经推导后,计算公式为:

$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{(K_t)^{\frac{1}{2}} c_{HX}^{sp}} \quad (2-48)$$

式(2-47), (2-48)中角标 ep 表示终点, c_{HX}^{sp} 是强酸 HX 在终点时的浓度,余类推。 $\Delta pH = pH_{ep} - pH_{sp}$, 即终点 pH 减去化学计量点(sp) pH。

例 25 以甲基橙为指示剂,计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定等浓度 HCl 的终点误差。

解 强碱滴定强酸的化学计量点 $pH_{sp} = 7$, 终点设为甲基橙的变色点, pH 约为 4, 所以 $\Delta pH = 4 - 7 = -3$, $c_{HCl}^{sp} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。代入式(2-48)中

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{10^{-3} - 10^{-(-3)}}{(10^{14})^{\frac{1}{2}} \times 0.05} \\ &= -0.2\% \end{aligned}$$

2.8.2 强碱滴定一元弱酸

用 OH^- 滴定一元弱酸 HA , 滴定反应为



滴定反应常数 K_t , 见式(2-6)

$$\begin{aligned} K_t &= \frac{[\text{A}^-]}{[\text{OH}^-][\text{HA}]} \\ &= \frac{K_a}{K_w} \end{aligned}$$

强碱 OH^- 滴定弱酸 HA 的终点误差定义为

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{HA}]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^0}$$

经推导后得到相应的终点误差公式

$$E_t = \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{(K_t \times c_{\text{HA}}^0)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-49)$$

例 26 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定等浓度的 HAc , 以酚酞为指示剂 ($\text{p}K_{\text{HIn}} = 9.1$), 计算终点误差。

解 先计算 ΔpH , $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{ep}} - \text{pH}_{\text{sp}}$, $\text{pH}_{\text{ep}} = 9.1$, $\text{pH}_{\text{sp}} = 8.72$, 所以 $\Delta\text{pH} = 9.1 - 8.72 = 0.38$ 。 $K_t = \frac{K_a}{K_w} = 10^{9.26}$, $c_{\text{HAc}}^0 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 将以上数据代入式(2-49),

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{10^{0.38} - 10^{-0.38}}{(10^{9.26} \times 0.05)^{\frac{1}{2}}} \\ &= 0.02\% \end{aligned}$$

例 27 用 NaOH 滴定等浓度弱酸 HA , 目测法检测终点时的 $\Delta\text{pH} = 0.3$, 若希望 $E_t \leq 0.2\%$, 求此时 $c_{\text{HA}}^0 K_a$ 应大于等于何值。

解 由式(2-49)得到

$$\begin{aligned} (c_{\text{HA}}^0 K_t)^{\frac{1}{2}} &= \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{E_t} \\ c_{\text{HA}}^0 K_a &= \left(\frac{10^{0.3} - 10^{-0.3}}{0.002} \right)^2 \times 10^{-14} \\ &= 5 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

由于弱酸 HA 的初始浓度 $c_{\text{HA}} = 2c_{\text{HA}}^0$, 所以

$$c_{\text{HA}} K_a = 2c_{\text{HA}}^0 K_a \geq 10^{-8} \quad (2-50)$$

这就是对一元弱酸 HA 能否进行准确滴定的判据。

2.8.3 强碱滴定多元弱酸

强碱滴定多元弱酸 H_3A 的第一终点, 终点误差公式为

$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\left(\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-51)$$

在第二终点

$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{2 \left(\frac{K_{a_2}}{K_{a_3}}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-52)$$

式(2-52)的右方除以 2, 是由于在第二化学计量点, 滴定反应涉及 2 个质子。

例 28 计算用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3PO_4 至(1)甲基橙变黄($pH=4.4$)和(2)百里酚酞显蓝色($pH=10.0$)的终点误差。

解 (1) 在第一化学计量点, $pH=4.70$ [见 2.7.3 的(1)式]

所以 $\Delta pH = 4.4 - 4.7 = -0.3$

将有关数据代入式(2-51)

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{10^{-0.3} - 10^{0.3}}{(10^{-2.12+7.2})^{\frac{1}{2}}} \\ &= -0.5\% \end{aligned}$$

(2) 在第二化学计量点, 溶液的 pH 为 9.66 [2.7.3 (2)式]

所以 $\Delta pH = 10.0 - 9.66 = 0.34$

将有关数据代入式(2-52)

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{10^{0.34} - 10^{-0.34}}{2 \times (10^{-7.20+12.36})^{\frac{1}{2}}} \\ &= 0.3\% \end{aligned}$$

由于涉及逐级解离, 强碱滴定多元弱酸的终点误差从定义到计算公式都很复杂, 式(2-51)(2-52)是经过数次简化才得到的, 因此, 它们对实际工作的指导作用要小一些。

2.9 酸碱滴定法的应用

酸碱滴定法在生产实际中应用广泛, 许多化工产品如烧碱、纯碱、硫酸铵和

碳酸氢铵等,常采用酸碱滴定法测定其主成分的含量。钢铁及某些原材料中碳、硫、磷、硅和氮等元素,也可以采用酸碱滴定法。其他如有机合成工业和医药工业中的原料、中间产品及其成品等,也有采用酸碱滴定法的。下面列举几个实例,叙述酸碱滴定法的某些应用。

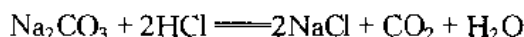
2.9.1 混合碱的测定

烧碱中 NaOH 和 Na_2CO_3 含量的测定。

氢氧化钠俗称烧碱,在生产和贮藏过程中,由于吸收空气中的 CO_2 而生成 Na_2CO_3 ,因此,经常要对烧碱进行 NaOH 和 Na_2CO_3 的测定。常用的有以下两种方法。

a. 氯化钡法 准确称取一定量试样,将其溶解于已除去了二氧化碳的蒸馏水中,稀释到指定体积,分成两等份进行滴定。

第一份溶液用甲基橙作指示剂,用标准 HCl 溶液滴定,测定其总碱度,反应如下:



终点为橙红色,消耗 HCl 的体积为 V_1 。

第二份溶液加 BaCl_2 ,使 Na_2CO_3 转化为微溶的 BaCO_3



用 HCl 标准溶液滴定该溶液中的 NaOH,酚酞作指示剂,消耗 HCl 的体积为 V_2 。滴定第二份溶液显然不能用甲基橙作指示剂,因为甲基橙变色点在 $\text{pH} = 4$ 左右,此时将有部分 BaCO_3 溶解,使滴定结果不准确。从 V_2 可求得 NaOH 的质量分数:

$$w_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} V_2 M_{\text{NaOH}}}{m_s} \times 100\%$$

滴定混合碱中 Na_2CO_3 所消耗 HCl 的体积为 $(V_1 - V_2)$,所以

$$w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2} c_{\text{HCl}} (V_1 - V_2) M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \times 100\%$$

b. 双指示剂法 准确称取一定量试样,溶解后,以酚酞为指示剂,用 HCl 标准溶液滴定至红色刚消失,记下用去 HCl 的体积 V_1 。这时 NaOH 全部被中和,而 Na_2CO_3 仅被中和到 NaHCO_3 。向溶液中加入甲基橙,继续用 HCl 滴定至橙红色(为了使观察终点明显,在终点前可暂停滴定,加热除去 CO_2),记下用去

HCl 的体积 V_2 , V_2 是滴定 NaHCO_3 所消耗 HCl 的体积。

由计量关系可知, Na_2CO_3 被中和至 NaHCO_3 以及 NaHCO_3 被中和至 H_2CO_3 所消耗 HCl 的体积是相等的。所以

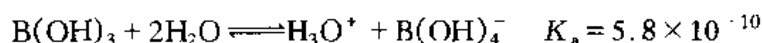
$$w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2} c_{\text{HCl}} 2 V_2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \times 100\%$$

$$w_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} (V_1 - V_2) M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \times 100\%$$

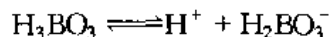
根据上述原理和方法, 请读者思考如何进行碳酸钠, 碳酸氢钠混合物的测定。

2.9.2 极弱酸(碱)的测定

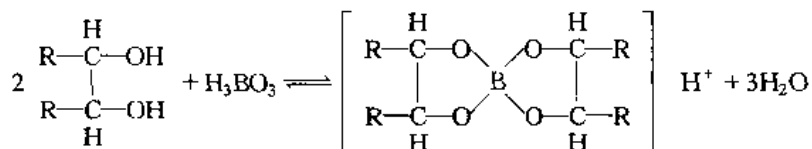
对于一些极弱的酸(碱), 有时利用生成稳定的络合物可以使弱酸强化, 从而可以较准确地进行滴定。例如, 硼酸为极弱酸, 它在水溶液中按下式解离:



也可简写为



由于硼酸太弱, 以致于不能用 NaOH 进行准确滴定。如果于硼酸溶液中加入一些甘油或甘露醇, 使其与硼酸根形成稳定的络合物, 从而增加硼酸在水溶液中的解离, 使硼酸转变成为中强酸。例如, 当溶液中有较大量甘露醇存在时, 硼酸将按下式生成络合物



该络合物的酸性很强, $\text{p}K_a = 4.26$, 可用 NaOH 准确滴定。

利用沉淀反应, 有时也可以使弱酸强化。例如 H_3PO_4 , 由于 $K_{a_1} = 4.4 \times 10^{-13}$, 通常只能按二元酸被分步滴定。如果加入钙盐, 由于生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀, 便可继续对 HPO_4^{2-} 进行较为准确的滴定。

对于极弱酸的滴定, 有时也可利用氧化还原法, 使弱酸转变为强酸。例如, 用碘、过氧化氢或溴水, 可将 H_2SO_3 氧化为 H_2SO_4 。此外, 还可以在浓盐体系或非水介质中, 对极弱酸碱进行测定。

2.9.3 铵盐中氮的测定

肥料、土壤及某些有机化合物常常需要测定其氮的含量, 通常是将试样加以

适当的处理,使各种含氮化合物都转化为氨态氮,然后进行测定。常用的有以下两种方法:

1. 蒸馏法

试样用浓 H_2SO_4 消煮(消化)分解(有时还需要加入催化剂),使各种含氮化合物都转化为 NH_4^+ ,加浓 NaOH ,将 NH_4^+ 以 NH_3 的形式蒸馏出来,用 H_3BO_3 溶液将 NH_3 吸收,以甲基红和溴甲酚绿为混合指示剂,用标准硫酸滴定 $\text{B}(\text{OH})_4$ 近无色透明时为终点。 H_3BO_3 的酸性极弱,它可以吸收 NH_3 ,但不影响滴定,不必定量加入。

也可以用标准 HCl 或 H_2SO_4 吸收,过量的酸以 NaOH 标准溶液返滴,以甲基红或甲基橙为指示剂。

2. 甲醛法

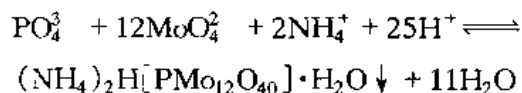
甲醛与铵盐作用,生成等物质的量的酸(质子化的六亚甲基四胺和 H^+):



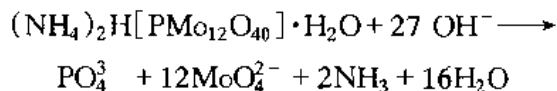
通常采用酚酞作指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定。如果试样中含有游离酸,则需事先以甲基红作指示剂,用 NaOH 进行中和。

2.9.4 酸碱滴定法测定磷

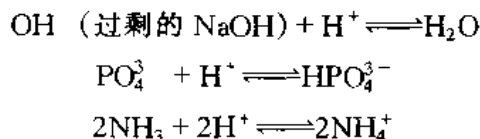
钢铁和矿石等试样中的磷有时也采用酸碱滴定法进行测定。在硝酸介质中,磷酸与钼酸铵反应,生成黄色磷钼酸铵沉淀:



沉淀过滤之后,用水洗涤,然后将沉淀溶解于定量且过量的 NaOH 标准溶液中,溶解反应为:



过量的 NaOH 再用 HNO_3 标准溶液返滴定,至酚酞恰好褪色为终点($\text{pH} \approx 8$),这时,有下列三个反应发生:



由上述几步反应可看出,溶解 1 mol 磷钼酸铵沉淀,消耗 27 mol NaOH 。用

HNO_3 返滴定至 $\text{pH} \approx 8$ 时, 沉淀溶解后所产生的 PO_4^{3-} 转变为 HPO_4^{2-} , 需要消耗 1 mol HNO_3 ; 2 mol NH_3 滴定至 NH_4^+ 时, 消耗 2 mol HNO_3 。这时候 1 mol 磷酸铵沉淀实际只消耗 $27 - 3 = 24 \text{ mol NaOH}$, 因此, 磷的化学计量数比为 $\frac{1}{24}$ 。

试样中磷的含量为

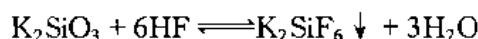
$$w_{\text{P}} = \frac{(c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HNO}_3} V_{\text{HNO}_3}) \times \frac{1}{24} \times M_{\text{P}}}{m_{\text{s}}} \times 100\%$$

由于磷的化学计量数比小, 本方法可用于微量磷的测定。

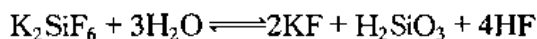
2.9.5 氟硅酸钾法测定硅

硅酸盐试样中 SiO_2 含量的测定, 在实验室中过去都是采用重量法, 虽然测定结果比较准确, 但耗时太长。因此, 目前生产上的例行分析多采用氟硅酸钾容量法。

试样用 KOH 熔融, 使其转化为可溶性硅酸盐, 如 K_2SiO_3 等; 硅酸钾在钾盐存在下与 HF 作用 (或在强酸性溶液中加入 KF , HF 有剧毒, 必须在通风橱中操作), 转化成微溶的氟硅酸钾 (K_2SiF_6), 其反应如下:



由于沉淀的溶解度较大, 还需加入固体 KCl 以降低其溶解度, 过滤, 用氯化钾-乙醇溶液洗涤沉淀, 将沉淀放入原烧杯中, 加入氯化钾-乙醇溶液, 以 NaOH 中和游离酸至酚酞变红, 再加入沸水, 使氟硅酸钾水解而释放出 HF , 其反应如下:



用 NaOH 标准溶液滴定释放出的 HF , 以求得试样中 SiO_2 的含量。

由反应式可知, $1 \text{ mol K}_2\text{SiF}_6$ 释放出 4 mol HF , 即消耗 4 mol NaOH , 所以试样中 SiO_2 的计量数比为 $\frac{1}{4}$ 。

试样中 SiO_2 的质量分数

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \times \frac{1}{4} M_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{s}}} \times 100\%$$

2.9.6 有机化合物中氮的测定——凯氏 (Kjeldahl) 定氮法

凯氏定氮法是测定有机化合物中氮含量的重要方法。该法是在有机试样中加入硫酸钾溶液进行煮解 (详见第九章有机试样的分解), 通常还加入硒 (或铜

盐)作催化剂,以提高煮解效率。在煮解过程中,有机物质中的氮定量转化为 NH_4HSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 然后于上述煮解液中加入浓氢氧化钠至溶液呈强碱性,析出的 NH_3 随水蒸汽蒸馏出来,导入定量且过量的标准盐酸溶液中,最后以标准氢氧化钠溶液返滴定余下的盐酸,根据消耗盐酸的量,计算氮的质量。在上述操作中,若将蒸馏出来的氨导入饱和硼酸吸收液中,则可用标准盐酸溶液直接滴定所产生的硼酸盐,后者更为简便、快速。

凯氏定氮法适用于蛋白质、胺类、酰胺类及尿素等有机化合物中氮的测定,对于含硝基、亚硝基或偶氮基等有机化合物,煮解前必须用还原剂处理,再按上述方法进行煮解,使氮定量转化为铵离子。常用的还原剂有亚铁盐、硫代硫酸盐和葡萄糖等。

许多不同蛋白质中氮的含量基本相同,因此,将氮的质量换算为蛋白质的换算因数为 6.25(即蛋白质中含 16% 的氮),若蛋白质的大部分为白蛋白,则换算因数为 6.27。

例 29 称取尿素试样 0.300 0 g,采用凯氏定氮法测定试样中含氮量。将蒸馏出来的氨收集于饱和硼酸溶液中,加入溴甲酚绿和甲基红混合指示剂,以 $0.200\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液滴定至近无色透明为终点,消耗 37.50 mL,计算试样中尿素的质量分数。

解 吸收反应 $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$

滴定反应 $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3$

由于 1 mol 尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 相当 2 mol NH_3 ,

$$\text{所以 } w_{\text{尿素}} = \frac{\frac{1}{2} \times 0.200\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 37.50 \times 10^{-3}\ \text{L} \times 60.05\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.300\ 0\ \text{g}} \times 100\% \\ = 75.06\%$$

例 30 称取 0.250 0 g 食品试样,采用凯氏定氮法测定氮的含量。以 $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液滴定至终点,消耗 21.20 mL,计算食品中蛋白质的含量。

解 已知将氮的质量换算为蛋白质的换算因数为 6.25,所以

$$w_{\text{蛋白质}} = \frac{0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 21.20 \times 10^{-3}\ \text{L} \times 14.01\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 6.25}{0.250\ 0\ \text{g}} \times 100\% \\ = 74.25\%$$

2.10 非水溶液中的酸碱滴定

酸碱反应多数是在水溶液中进行的。但是,以水作为介质,有时会遇到困难:第一,解离常数小于 10^{-7} 的弱酸(或弱碱),一般不能被准确滴定;第二,某些有机化合物在水中的溶解度小,使滴定无法进行;第三,对数种强酸(或强碱)混合在水溶液中不能进行分别滴定。因此,在水溶液中进行酸碱滴定受到一些限制。采用非水溶剂作为滴定介质,就可以克服上述

困难,从而扩大酸碱滴定的应用范围。非水滴定在有机分析中得到了广泛应用。本节简要介绍非水溶液中的酸碱滴定。

2.10.1 非水滴定中的溶剂

1. 溶剂的分类

在非水酸碱滴定中,常用的溶剂有甲醇、乙醇、冰醋酸、二甲基甲酰胺、丙酮和苯等,种类很多。通常根据溶剂的酸碱性,定性地将它们分为两大类。

① 两性溶剂

这类溶剂既可作为酸,又可作为碱。当溶质是较强的酸时,这类溶剂显碱性;溶质是较强的碱时,这类溶剂显酸性。两性溶剂最大的特点,是溶剂分子之间有质子的转移,即质子自递反应。此时溶剂分子既起酸的作用,又起碱的作用。根据两性溶剂给出和接受质子能力的不同,可进一步将它们分为以下三类:

a. 中性溶剂 这类溶剂的酸碱性与水相近,即它们给出和接受质子的能力相当。属于这类溶剂的主要是醇类,如甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇等。

b. 酸性溶剂 这类溶剂给出质子的能力比水强,接受质子的能力比水弱,即酸性比水强,碱性比水弱,故称为酸性溶剂。如甲酸、乙酸、丙酸、硫酸等。

c. 碱性溶剂 这类溶剂接受质子的能力比水强,给出质子的能力比水弱,即碱性比水强,酸性比水弱,故称为碱性溶剂。如乙二胺、丁胺、乙醇胺等。

② 非释质子性溶剂

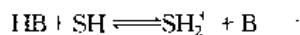
这类溶剂没有给出质子的能力,故称为非释质子性溶剂。在这类溶剂中,溶剂分子之间没有质子自递反应。但是,这类溶剂可能具有接受质子的能力,因而溶液中有溶剂化质子的形成,但不可能有溶剂阴离子的形成。这一类溶剂有,亲质子的二甲基甲酰胺,二甲亚砜;疏质子的丙酮、乙腈;惰性溶剂苯,四氯化碳,三氯甲烷等。

溶剂的分类并非十分严格,有些溶剂可以划分为这一类,也可以划分为那一类。如二噁烷既可以算是偶极亲质子溶剂,也可被划为惰性溶剂。

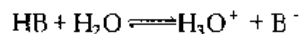
2. 溶剂的性质

在非水滴定中,根据滴定某一类型物质的需要,依据溶剂的酸碱性质、介电常数以及形成氢键的能力来选择合适的溶剂。

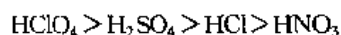
溶剂的酸碱性对物质酸碱性的强弱及对滴定反应进行的程度是有影响的。根据酸碱质子理论,一种物质在某种溶剂中所表现出来的酸(或碱)的强度,不仅与该物质的本质有关,也与溶剂的酸碱性质有关。若用 SH 代表任一溶剂,酸 HB 在其中的解离平衡为



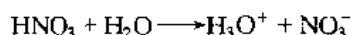
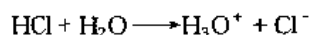
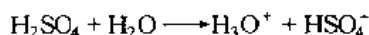
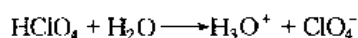
SH_2^+ 为溶剂化质子。HB 在水、乙醇及冰醋酸中的解离平衡可分别表示如下:



实验证明, HClO_4 , H_2SO_4 , HCl 和 HNO_3 的强度是有差别的,其强度顺序为:

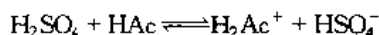


可是在水溶液中,看不出它们之间的强度有什么差别。这是因为这些强酸在水溶液中给出质子的能力都很强。 H_2O 的碱性已能够充分接受这些酸给出的质子,只要这些酸的浓度不是太大,它们将定量地与水作用,全部转化为 H_3O^+ :



因此,这些酸的强度,全部被拉平到 H_3O^+ 的水平。能把各种不同强度的酸拉平到溶剂化质子(在这里是水化质子 H_3O^+)水平的效应称为拉平效应^①。具有拉平效应的溶剂称为拉平性溶剂。在这里,水是 HClO_4 , H_2SO_4 , HCl 和 HNO_3 的拉平性溶剂。很明显,通过水的拉平效应,任何一种比 H_3O^+ 的酸性更强的酸,都被拉平到 H_3O^+ 的水平。也就是说, H_3O^+ 是水溶液中能够存在的最强的酸的形式。

如果是在冰醋酸介质中,由于 HAc 的碱性比水弱,在这种情况下,这四种酸就不能全部将其质子转移给 HAc 了,在程度上产生差别:



实验证明,由上到下,反应越来越不完全。它们的相对强度是400:30:9:1,由此可见,在冰醋酸介质中,这四种酸的强度能显示其差别来。这种能区分酸(或碱)的强弱的效应称为分辨效应^②。具有分辨效应的溶剂称为分辨性溶剂。在这里,冰醋酸是 HClO_4 , H_2SO_4 , HCl 和 HNO_3 的分辨性溶剂。

溶剂的拉平效应和分辨效应,与溶质和溶剂的相对酸碱强度有关。例如水,它虽然不是上述四种酸之间的分辨性溶剂,但它却是这四种酸和醋酸的分辨性溶剂,因为在水中,醋酸只能显示很弱的酸性。

同理,在水溶液中最强的碱是 OH^- ,更强的碱(如 O_3^- , NH_2^- 等)都被拉平到同一水平 OH^- ,只有比 OH^- 更弱的碱(如 NH_3 , HCOO^- 等)才能将它们分辨出强弱来。

2.10.2 非水滴定条件的选择

1. 溶剂的选择

在非水滴定中,溶剂的选择至关重要。在选择溶剂时首先要考虑的是溶剂的酸碱性,因为它直接影响滴定反应的完全程度。例如,滴定一种弱酸(HB),通常用溶剂阴离子(S^-)进

① 拉平效应(leveling effect)

② 分辨效应(又叫区分效应, differentiating effect)

行,其反应如下:



滴定反应的完全程度,可由滴定反应平衡常数(K_t)表达: K_t 越大,滴定反应越完全。因此对于酸的滴定,溶剂的酸性越弱越好,采用碱性溶剂或非质子性溶剂可以达到此目的。

同样,对于弱碱的滴定,通常用溶剂化质子(H_2S^+)进行滴定,所选择溶剂的碱性越弱越好,采用酸性溶剂或惰性溶剂可达到此目的。

对于强酸(或强碱)的混合溶液,例如 HClO_4 和 H_2SO_4 或 HClO_4 和 HNO_3 的混合溶液,在水溶液中,只能滴定它们的总量。因此,对于强酸混合物的分别滴定,应在适当的分辨性溶剂中进行,显然,这种溶剂的碱性要比水弱,可选择酸性溶剂或极性疏质子溶剂或惰性溶剂等。例如,在甲基异丁酮介质中,用氢氧化四丁基铵的异丙醇溶液作为滴定剂,可用电位滴定法分别滴定上述强酸混合溶液中各组分的含量,其电位滴定曲线如图 2-12 所示。

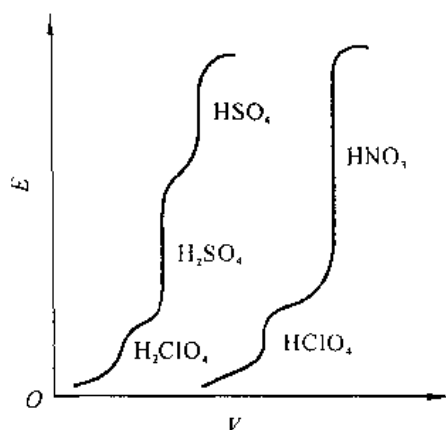


图 2-12 $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 及 $\text{HClO}_4 - \text{HNO}_3$ 的电位滴定曲线

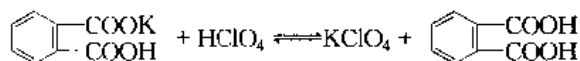
此外,选择溶剂时还应考虑以下要求:

a. 溶剂应能溶解试样及滴定反应的产物,当其无法被一种溶剂溶解时,可采用混合溶剂。

b. 溶剂应有一定的纯度,粘度小,挥发性低,易于回收,价廉、安全。

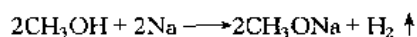
2. 滴定剂的选择

a. 酸性滴定剂 在非水介质中滴定碱时,常用的溶剂为冰醋酸。采用溶于冰醋酸的高氯酸为滴定剂,用邻苯二甲酸氢钾作为基准物质进行标定,滴定反应为



滴定时以甲基紫或结晶紫为指示剂。

b. 碱性滴定剂 最常用的滴定剂为醇钠和醇钾。例如甲醇钠,它是由金属钠和甲醇反应制得:



碱金属氢氧化物和季胺碱(如氢氧化四丁基铵)也可用作滴定剂。

惰性溶剂没有明显的酸性和碱性,也就没有拉平效应,因此惰性溶剂是一种很好的分辨性溶剂。

3. 滴定终点的检测

检测终点的方法主要有电位法和指示剂法。

电位法以玻璃电极或锑电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,通过绘制滴定曲线来确定滴定终点。

用指示剂来检测终点,关键在于选用合适的指示剂。关于指示剂的选择,是用经验的方法来确定的,即在电位滴定的同时,观察指示剂颜色的变化,从而可以确定何种指示剂的颜色改变与电位滴定的终点相符合。常用的指示剂有:百里酚蓝、偶氮紫、邻硝基苯胺等。一般而言,对于水中 $pK_a \leq 9$ 的弱酸的非水滴定,百里酚蓝的变色点与电位滴定终点基本一致。偶氮紫适用于 pK_a 为 9 到 10.5 的弱酸的滴定,而邻硝基苯胺则适用于酸性更弱的物质的滴定。在冰醋酸中滴定碱的常用指示剂为甲基紫和结晶紫。

2.10.3 非水溶液中酸碱滴定应用示例

a. 非水滴定钢中碳是一种常用的方法。试样在氧气中经高温燃烧,将产生的二氧化碳导入含有百里香酚蓝和百里酚酞指示剂的丙酮-甲醇混合吸收液中,然后以甲醇钾标准溶液滴定至终点,根据消耗甲醇钾的用量,计算试样中碳的质量分数。

b. 水杨酸钠是一种抗风湿病药物,它虽溶于水,但其碱性太弱,不能在水中用强酸滴定,选用冰醋酸为溶剂则大大提高了水杨酸根的碱性,可以 $HClO_4$ 为标准溶液进行滴定。测定步骤是,准确称取约 0.35 g 的试样,加 50 mL 冰醋酸溶解,加结晶紫指示剂 3 滴,用 $HClO_4$ 标准溶液(约 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)滴定至蓝绿色为终点。

c. 六氯双酚是一种杀虫剂,虽然酸性较强,能够与强碱发生定量反应,但它不溶于水,只得在乙醇等溶解度较大的溶剂中进行滴定;准确称取 1 g 试样,用 25 mL 乙醇溶解,加百里酚蓝-酚酞(1:3)混合指示剂 5 滴,以约 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $NaOH$ 标准溶液滴至黄绿色为终点。

思考题

1. 在硫酸溶液中,离子活度系数的大小次序为: $\gamma_{H^+} > \gamma_{HSO_4^-} > \gamma_{SO_4^{2-}}$, 试加以说明。
2. 于草酸溶液中加入大量强电解质,草酸的浓度常数 K'_{a_1} 和 K'_{a_2} 之间的差别是增大还是减少? 对其活度常数 $K_{a_1}^0$ 和 $K_{a_2}^0$ 的影响又是怎样?
3. 写出下列酸碱组分的质子条件。
 - a. $c_1(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{NH}_3 + c_2(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{NaOH}$;
 - b. $c_1(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{HAc} + c_2(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{H}_3\text{BO}_3$;
 - c. $c_1(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{H}_3\text{PO}_4 + c_2(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{HCOOH}$ 。
4. 在下列各组酸碱物质中,哪些属于共轭酸碱对?
 - a. $\text{H}_3\text{PO}_4 \sim \text{Na}_2\text{HPO}_4$;
 - b. $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim \text{SO}_4^{2-}$;
 - c. $\text{H}_2\text{CO}_3 \sim \text{CO}_3^{2-}$;
 - d. $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH} \sim \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$;



5. 判断下列情况对测定结果的影响:

a. 标定 NaOH 溶液时, 邻苯二甲酸氢钾中混有邻苯二甲酸;

b. 用吸收了二氧化碳的 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 至第一化学计量点情况怎样? 若滴定至第二化学计量点时, 情况又怎样?

c. 已知某 NaOH 溶液吸收了二氧化碳, 约有 0.4% 的 NaOH 转变成 Na_2CO_3 。用此 NaOH 溶液测定 HAc 的含量时, 会对结果产生多大的影响?

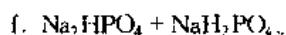
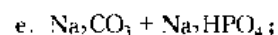
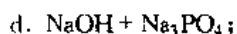
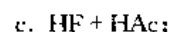
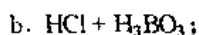
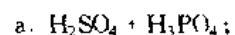
6. 与大气平衡的 H_2O 的 pH 是等于, 大于还是小于 7.0?

7. 有人试图用酸碱滴定法来测定 NaAc 的含量, 先加入一定量过量标准 HCl 溶液, 然后用 NaOH 标准溶液返滴定过量的 HCl。上述设计是否正确? 试述其理由。

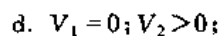
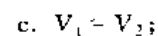
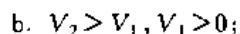
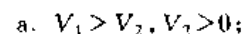
8. 用 HCl 中和 Na_2CO_3 溶液分别至 $\text{pH}=10.50$ 和 $\text{pH}=6.00$ 时, 溶液中各有哪些组分? 其中主要组分是什么? 当中和至 $\text{pH}<4.0$ 时, 主要组分是什么?

9. 增加电解质的浓度, 会使酸碱指示剂 $\text{HIn}^- (\text{HIn}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^{2-})$ 的理论变色点变大还是变小?

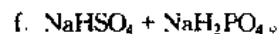
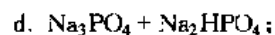
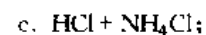
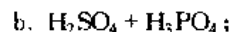
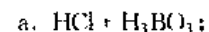
10. 下列溶液以 NaOH 溶液或 HCl 溶液滴定时, 在滴定曲线上会出现几个突跃?



11. 有一碱液, 可能含有 NaOH, Na_2CO_3 或 NaHCO_3 , 也可能是其中两者的混合物。今用 HCl 溶液滴定, 以酚酞为指示剂时, 消耗 HCl 体积为 V_1 ; 又加入甲基橙指示剂, 继续用 HCl 溶液滴定, 又消耗 HCl 体积为 V_2 。当出现下列情况时, 溶液各由哪些物质组成?

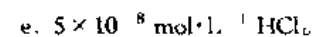
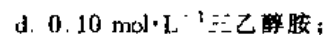
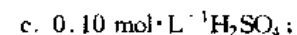
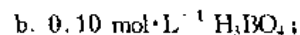
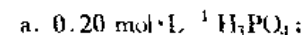


12. 设计测定下列混合物中各组分含量的方法, 并简述其理由。



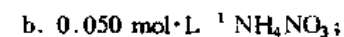
习 题

1. 计算下列各溶液的 pH。



(a. 1.45, b. 5.12, c. 0.96, d. 10.38, e. 6.89)

2. 计算下列各溶液的 pH。



- c. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{CN}$;
 d. $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{HPO}_4$;
 e. $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨基乙酸;
 f. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$;
 g. $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液;
 h. $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ 和 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 的混合溶液;
 i. 含有 $c_{\text{HA}} = c_{\text{HB}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液 ($\text{p}K_{\text{HA}} = 5.0, \text{p}K_{\text{HB}} = 9.0$)。
 (a. 8.72, b. 5.28, c. 9.23, d. 9.70, e. 5.97,
 f. 12.97, g. 6.74, h. 5.27, i. 3.00)
3. 计算 pH 为 8.0 和 12.0 时 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCN}$ 溶液中 CN^- 的浓度。
 ($5.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
4. 含有 $c_{\text{HCl}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_{\text{NaHSO}_4} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $c_{\text{HAc}} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液。
 a. 计算此混合溶液的 pH。
 b. 加入等体积 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液, 计算溶液的 pH。
 (a. 1.00, b. 5.28)
5. 将 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯乙酸钠 ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) 溶液等体积混合, 计算 pH。
 (1.84)
6. 欲使 100 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液的 pH 从 1.00 增加至 4.44, 需加入固体 NaAc 多少克 (忽略溶液体积的变化)?
 (1.23 g)
7. 今由某弱酸 HB 及其盐配制缓冲溶液, 其中 HB 的浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。于此 100 mL 缓冲溶液中加入 200 mg NaOH (忽略溶液体积的变化), 所得溶液的 pH 为 5.60。问原来所配制的缓冲溶液的 pH 为多少? (设 HB 的 $K_a = 5.0 \times 10^{-6}$)
 (5.44)
8. 欲配制 pH 为 3.0 和 4.0 的 $\text{HCOOH} - \text{HCOONa}$ 缓冲溶液, 应分别往 200 mL $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中加入多少毫升 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液?
 (6.1 mL, 25.7 mL)
9. 某人称取 CCl_3COOH 16.34 g 和 NaOH 2.0 g, 溶解于 1L 水中, 欲以此液配制 pH = 0.64 的缓冲溶液。问: a. 实际所配制缓冲溶液的 pH 为多少? b. 要配制 pH = 0.64 的缓冲溶液, 需加入多少摩强酸?
 (a. 1.44, b. 0.18 mol HCl)
10. 配制氨基乙酸总浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液 (pH = 2.0) 100 mL 需氨基乙酸多少克? 还需加多少毫升 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸或碱, 为什么?
 (0.75 g, 7.9 mL)
11. 25.0 mL $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 与 30.0 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{PO}_4$ 溶液相混合, 然后稀释至 100.0 mL, 计算此缓冲溶液的 pH 和缓冲指数。若准确移取上述混合溶液 25.0 mL,

需加入多少毫升 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液后,才能使混合溶液的 pH 等于 9.00。

(7.80, $0.092 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 1.2 mL)

12. 20 g 六亚甲基四胺,加浓 HCl(按 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 计)4.0 mL,稀释至 100 mL,溶液的 pH 是多少? 此溶液是否是缓冲溶液?

(5.45, 是缓冲溶液)

13. 计算下列标准缓冲溶液的 pH(考虑离子强度的影响),并与标准值相比较:

- 饱和酒石酸氢钾($0.0340 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
- $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾;
- $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼砂。

(a. 3.55, b. 4.01, c. 9.18)

14. 用 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ba}(\text{OH})_2$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 至化学计量点时,溶液的 pH 等于多少?

(8.83)

15. 某试样含有 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 ,称取 0.3010 g,用酚酞作指示剂,滴定时用去 $0.1060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 20.10 mL,继用甲基橙作指示剂,共用去 HCl 47.70 mL。计算试样中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的质量分数。

(22.19%, 75.03%)

16. 二元弱酸 H_2B ,已知 pH=1.92 时, $\delta_{\text{H}_2\text{B}} = \delta_{\text{HB}^-}$; pH=6.22 时, $\delta_{\text{HB}^-} = \delta_{\text{B}^{2-}}$ 。计算:

- H_2B 的 K_{a_1} 和 K_{a_2} ;
- 主要以 HB^- 形式存在时的 pH 为多少?
- 若用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{B}$,滴定至第一和第二化学计量点时,溶液的 pH 各为多少? 各选用何种指示剂?

(a. 1.2×10^{-2} , 6.02×10^{-7} ; b. 4.07; c. 4.12, 9.37, 甲基橙, 百里酚酞)

17. 已知 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元弱酸的 HB 的 pH=3.0,问其等浓度的共轭碱 NaB 的 pH 为多少? (已知: $K_{ac} > 20K_w$ 且 $\frac{c}{K_a} > 500$)

(9.0)

18. 将 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加入到 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中,使其总浓度为 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,求该溶液的 pH? ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4: \text{p}K_{a_1}=1.20, \text{p}K_{a_2}=4.20; \text{H}_2\text{CO}_3: \text{p}K_{a_1}=6.40; \text{p}K_{a_2}=10.20$)

(10.38)

19. 称取 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合试样 0.6850 g,溶于适量水中。以甲基橙为指示剂,用 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液滴定至终点时,消耗 50.0 mL。如改用酚酞为指示剂,用上述 HCl 溶液滴定至终点时,需消耗多少毫升?

(12.5 mL)

20. 称取纯一元弱酸 HB 0.8150 g,溶于适量水中。以酚酞为指示剂,用 $0.1100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定至终点时,消耗 24.60 mL。在滴定过程中,当加入 NaOH 溶液 11.00 mL 时,溶液的 pH=4.80。计算该弱酸 HB 的 $\text{p}K_a$ 值。

(4.89)

21. 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 至 $\text{pH} = 8.00$, 计算终点误差。

(-0.05%)

22. 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_3 溶液至 $\text{pH} = 4.0$, 计算终点误差。

($+0.20\%$)

23. 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3PO_4 至第一化学计量点, 若终点 pH 较化学计量点 pH 高 0.5 单位。计算终点误差。

($+0.82\%$)

24. 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 羟胺盐酸盐 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{Cl}$) 和 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 的混合溶液。问: a. 化学计量点时溶液的 pH 为多少? b. 在化学计量点有百分之几的 NH_4Cl 参加了反应?

(a. 7.61 , b. 2.2%)

25. 称取一元弱酸 HA 试样 1.000 g , 溶于 60.0 mL 水中, 用 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定。已知中和 HA 至 50% 时, 溶液的 $\text{pH} = 5.00$; 当滴定至化学计量点时, $\text{pH} = 9.00$ 。计算试样中 HA 的质量分数为多少? (假设 HA 的摩尔质量为 $82.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

(82.02%)

26. 称取钢样 1.000 g , 溶解后, 将其中的磷沉淀为磷钼酸铵。用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 20.00 mL 溶解沉淀, 过量的 NaOH 用 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 7.50 mL 滴定至酚酞刚好褪色。计算钢中 P 和 P_2O_5 的质量分数。

(0.065% , 0.150%)

27. 在纯水中, 甲基橙的理论变色点 $\text{pH} = 3.4$, 今向溶液中加入 NaCl 溶液, 使其浓度达到 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问甲基橙的理论变色点 pH 又为多少?

(3.24)

28. 标定甲醇钠溶液时, 称取苯甲酸 0.4680 g , 消耗甲醇钠溶液 25.50 mL , 求甲醇钠的浓度。

($0.1500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

第3章

络合滴定法

络合滴定法是以络合反应为基础的滴定分析方法。络合反应也是路易士酸碱反应,所以络合滴定法与酸碱滴定法有许多相似之处,但更复杂。络合反应在分析化学中应用非常广泛,除作滴定反应外,还常用于显色反应、萃取反应、沉淀反应及掩蔽反应,因此,络合反应的有关理论和实践知识,是分析化学的重要内容之一。

为了便于处理各种因素对络合平衡的影响,本章采用了副反应系数(重点是酸效应系数、络合效应系数和共存离子效应系数)及条件稳定常数等概念,进一步阐明络合滴定原理,为熟练地处理络合平衡和络合滴定的有关问题打下基础。

为了将几种副反应系数的计算形式统一,本章对所涉及到的酸碱平衡也采用形成常数处理,引入了酸碱质子化常数的概念。

3.1 分析化学中常用的络合物

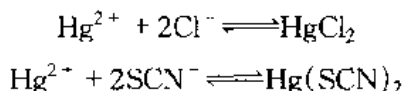
3.1.1 简单络合物

简单络合物是由中心离子和单基配位体所形成,如 AlF_6^{3-} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 等。简单络合物一般没有螯合物稳定,常形成逐级络合物,如同多元弱酸一样,存在逐级解离平衡关系,这种现象称为分级络合现象。

简单络合物的逐级稳定常数一般较为接近,使溶液中常有多种络合形式同时存在,平衡情况变得复杂,限制了它在滴定分析中的应用,仅用作掩蔽剂、显色剂和指示剂,而作为滴定剂的只有以 CN^- 为络合剂的氰量法和以 Hg^{2+} 为中心离子的汞量法具有一些实际意义。

汞量法主要用于滴定 Cl^- 和 SCN^- 等,通常以 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液

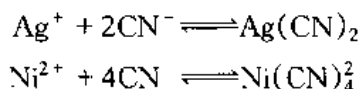
作滴定剂,二苯胺基脲作指示剂,滴定反应为:



生成的 HgCl_2 或 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 是解离度很小的络合物,称为拟盐或假盐。过量的汞盐与指示剂形成蓝紫色的螯合物以指示终点的到达。

若用 KSCN 标准溶液滴定 Hg^{2+} ,可用 Fe^{3+} 作指示剂,过量的 SCN^- 与 Fe^{3+} 生成橙红色 FeSCN^{2+} 为终点。

氰量法主要用于滴定 Ag^+ , Ni^{2+} 等,以 KCN 溶液作滴定剂,滴定反应为



若要滴定 CN^- ,可以 AgNO_3 溶液为滴定剂。

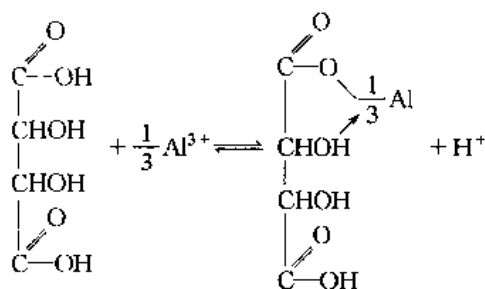
3.1.2 螯合物

螯合物是目前应用最广的一类络合物。它的稳定性高。虽然螯合物有时也存在分级络合现象,但情况较简单,如适当控制反应条件,就能得到所需的络合物。而且,有的螯合剂对金属离子具有一定的选择性。因此,螯合剂广泛用作滴定剂和掩蔽剂等。

化学分析中重要的螯合剂,主要有以下几种类型。

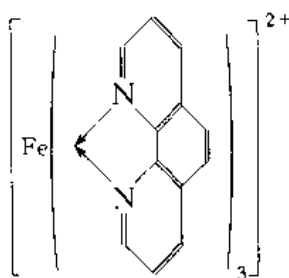
1. “OO型”螯合剂

这类螯合剂以两个氧原子为键合原子,例如羟基酸、多元酸、多元醇、多元酚等。它们通过氧原子(硬碱)和金属离子相键合,能与硬酸型阳离子形成稳定的螯合物。例如,酒石酸与 Al^{3+} 的螯合反应:



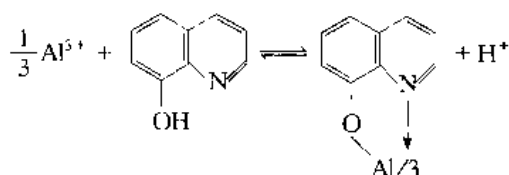
2. “NN型”螯合剂

这类螯合剂,如各种有机胺类或含氮杂环化合物等,通过氮原子(中间碱)与金属离子相键合,能与中间酸和一部分软酸型的阳离子形成稳定的螯合物。例如,1,10-邻二氮菲与 Fe^{2+} 生成下列螯合物:



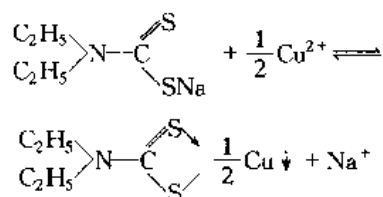
3. “NO 型”螯合剂

这类螯合剂,如氨基络合剂、羟基喹啉和一些邻羟基偶氮染料等,通过氧原子(硬碱)和氮原子(中间碱)与金属离子相键合,能与许多硬酸、软酸和中间酸的阳离子形成稳定的螯合物。例如,8-羟基喹啉与 Al^{3+} 的螯合反应:

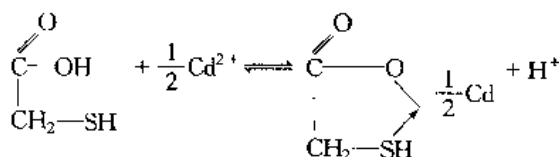


4. 含硫螯合剂

含硫螯合剂可分为“SS 型”、“SO 型”和“SN 型”等。由两个硫原子(软碱)作键合原子的“SS 型”螯合剂,能与软酸和一部分中间酸型阳离子形成稳定的螯合物。通常多形成较稳定的四原子环螯合物。例如二乙胺基二硫代甲酸钠(铜试剂)与 Cu^{2+} 的螯合反应:



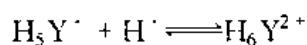
“SO 型”和“SN 型”螯合剂能与许多种阳离子形成螯合物,通常多形成较稳定的五原子环螯合物。例如,巯基乙酸与金属离子的螯合反应:



3.1.3 乙二胺四乙酸

乙二胺四乙酸是含有羧基(硬碱)和氨基(中间碱)的螯合剂,能与许多硬酸、中间酸以及软酸型阳离子形成稳定的螯合物。在化学分析中,它除了用于络合

$$K_5^H = \frac{[H_5Y^-]}{[H^+][H_4Y]} = \frac{1}{K_{a_5}} = 4.0 \times 10 = 10^{1.6}$$



$$K_6^H = \frac{[H_6Y^{2+}]}{[H^+][H_5Y^-]} = \frac{1}{K_{a_6}} = 4.0 = 10^{0.6}$$

在任何水溶液中, EDTA 总是以 H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} 和 Y^{4-} 等 7 种形式存在。它们的分布分数与 pH 有关。图 3-1 是 EDTA 溶液中各种存在形式的分布图(为书写简便起见, EDTA 的各种存在形式均略去其电荷, 用 H_6Y , H_5Y , \dots , Y 表示)。

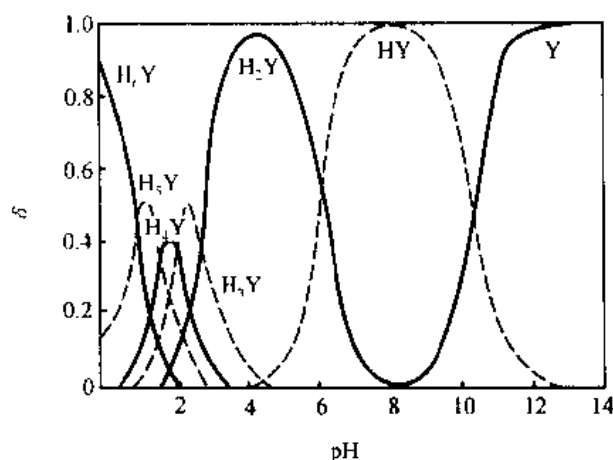
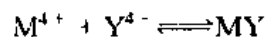
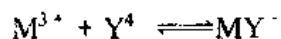
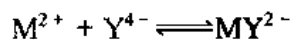


图 3-1 EDTA 各种存在形式的分布图

可以看出, 不论 EDTA 的原始存在形式是 H_4Y 还是 Na_2H_2Y , 在 $pH < 1$ 的强酸性溶液中, 主要以 H_6Y 形式存在; 在 pH 为 $2.67 \sim 6.16$ 的溶液中, 主要以 H_2Y 形式存在; 在 $pH > 10.26$ 的碱性溶液中, 主要以 Y 形式存在。

3.1.4 乙二胺四乙酸的螯合物

EDTA 与金属离子形成螯合物时, 它的氮原子和氧原子与金属离子相键合, 生成具有多个五原子环的螯合物。在一般情况下, 这些螯合物的络合比都是 1:1 的络合物。生成螯合物时的反应式如下:



EDTA 螯合物的立体构型如图 3-2。

少数高价金属离子与 EDTA 螯合时,不是形成 1:1 螯合物。例如,五价钼与 EDTA 形成 $\text{Mo}:\text{Y} = 2:1$ 的螯合物 $(\text{MoO}_2)_2\text{Y}^{2-}$ 。

EDTA 与金属离子还可形成酸式或碱式螯合物。酸式螯合物在酸度较高时形成;碱式螯合物在碱度较高时形成。酸式和碱式螯合物大多不很稳定,一般可忽略不计。

EDTA 与无色的金属离子生成无色的螯合物,与有色金属离子一般生成颜色更深的螯合物。若螯合物的颜色太深,将使目测终点发生困难。个别离子(如 Cr^{3+})可利用 EDTA 作为显色剂,进行比色测定。几种有色 EDTA 螯合物见表 3-1。

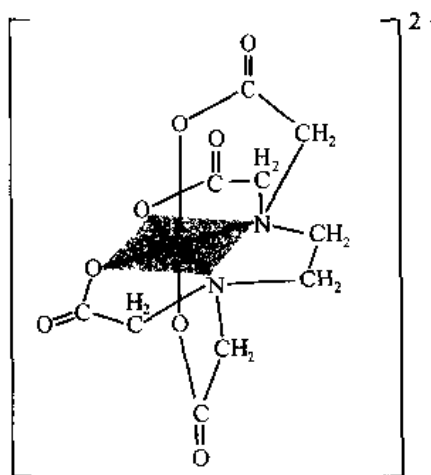


图 3-2 EDTA-M 螯合物的立体结构

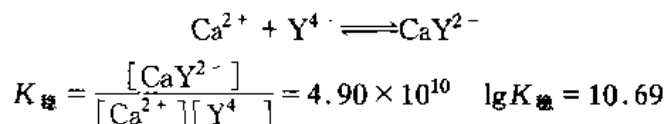
表 3-1 有色 EDTA 螯合物

螯合物	颜色	螯合物	颜色
CoY	紫红	$\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$	褐($\text{pH} \approx 6$)
CrY^-	深紫	FeY^-	黄
$\text{Cr}(\text{OH})\text{Y}^2$	蓝($\text{pH} > 10$)	MnY^2	紫红
CuY^2	蓝	NiY^{2-}	蓝绿

3.2 络合物的平衡常数

3.2.1 络合物的稳定常数

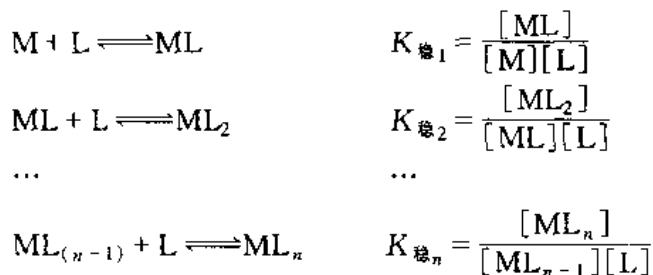
络合平衡常数常用稳定常数(形成常数)表示。例如, Ca^{2+} 与 EDTA 的络合反应:



部分金属离子与 EDTA 及几种常用氨羧络合剂的络合物的 $\lg K_{\text{稳}}$ 值列于附录表 9 中。

逐级络合物 ML_n 在溶液中的络合平衡如下:

(为简化书写,所有离子的电荷均略去)



在许多络合平衡的计算中,经常用到 $K_{\text{稳}1} \cdot K_{\text{稳}2}$ 等数值,这就是逐级累积稳定常数,用 β_n 表示:

第一级累积稳定常数 $\beta_1 = K_{\text{稳}1}$

第二级累积稳定常数 $\beta_2 = K_{\text{稳}1} \cdot K_{\text{稳}2}$

.....

第 n 级累积稳定常数 $\beta_n = K_{\text{稳}1} \cdot K_{\text{稳}2} \cdots K_{\text{稳}n}$

即
$$\beta_n = \prod_{i=1}^n (K_{\text{稳}i}) \quad (3-1)$$

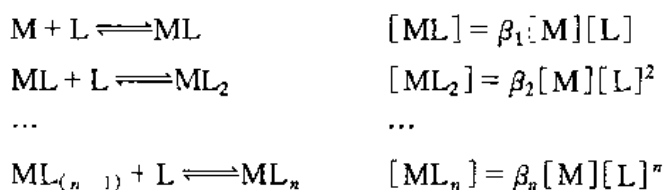
或
$$\lg \beta_n = \sum_{i=1}^n (\lg \beta_i) \quad (3-2)$$

最后一级累积稳定常数 β_n 又称为总稳定常数。

3.2.2 溶液中各级络合物的分布

在处理酸碱平衡时,经常要考虑酸度对酸碱各种存在形式的分布的影响。同样,在络合平衡中,也须考虑配位体浓度对络合物各级存在形式的分布的影响。

设溶液中 M 离子的总浓度为 c_{M} , 配位体 L 的总浓度为 c_{L} , M 与 L 发生逐级络合反应:



根据物料平衡

$$\begin{aligned}
 c_{\text{M}} &= [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \cdots + [\text{ML}_n] \\
 &= [\text{M}] + \beta_1 [\text{M}][\text{L}] + \beta_2 [\text{M}][\text{L}]^2 + \cdots + \beta_n [\text{M}][\text{L}]^n \\
 &= [\text{M}] (1 + \beta_1 [\text{L}] + \beta_2 [\text{L}]^2 + \cdots + \beta_n [\text{L}]^n)
 \end{aligned}$$

$$= [M] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \right)$$

按分布分数 δ 的定义, 得到

$$\begin{aligned}\delta_M &= \frac{[M]}{c_M} = \frac{[M]}{[M] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \right)} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i} \\ \delta_{ML} &= \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1 [M][L]}{[M] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \right)} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i} \\ &\dots \\ \delta_{ML_n} &= \frac{[ML_n]}{c_M} = \frac{\beta_n [M][L]^n}{[M] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \right)} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}\end{aligned}$$

由此可见, δ 仅仅是 $[L]$ 的函数, 与 c_M 无关。

例 1 在铜氨溶液中, 当氨的平衡浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 计算 $\delta_{\text{Cu}^{2+}}$, $\delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}}$, \dots , $\delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}}$ 。

解 已知铜氨络离子的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_5$ 分别为 4.31, 7.98, 11.02, 13.32, 12.86。

$$\begin{aligned}1 + \sum_{i=1}^5 \beta_i [L]^i &= 1 + 10^{4.31} \times 10^{-3.00} + 10^{7.98} \times 10^{-3.00 \times 2} + 10^{11.02} \times 10^{-3.00 \times 3} \\ &\quad + 10^{13.32} \times 10^{-3.00 \times 4} + 10^{12.86} \times 10^{-3.00 \times 5} \\ &= 1 + 20.4 + 95.5 + 105 + 20.9 + 0.0072 \\ &= 242.8\end{aligned}$$

$$\delta_0 = \delta_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{242.8} = 0.41\%$$

$$\delta_1 = \delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}} = \frac{20.4}{242.8} = 8.40\%$$

$$\delta_2 = \delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = \frac{95.5}{242.8} = 39.3\%$$

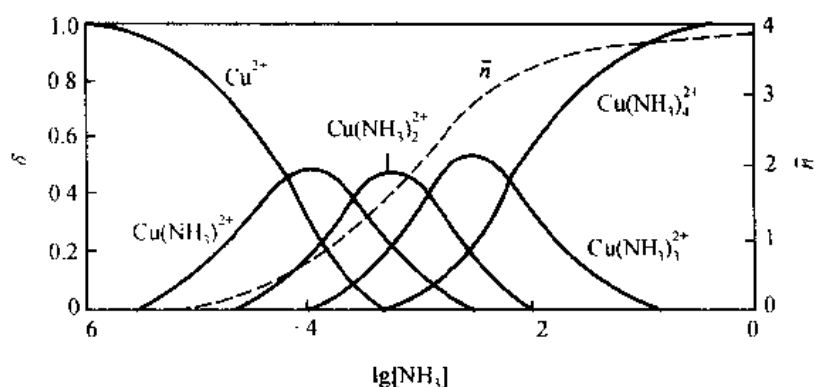
$$\delta_3 = \delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = \frac{105}{242.8} = 43.2\%$$

$$\delta_4 = \delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = \frac{20.9}{242.8} = 8.6\%$$

$$\delta_5 = \delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}} = \frac{0.0072}{242.8} = 0.003\%$$

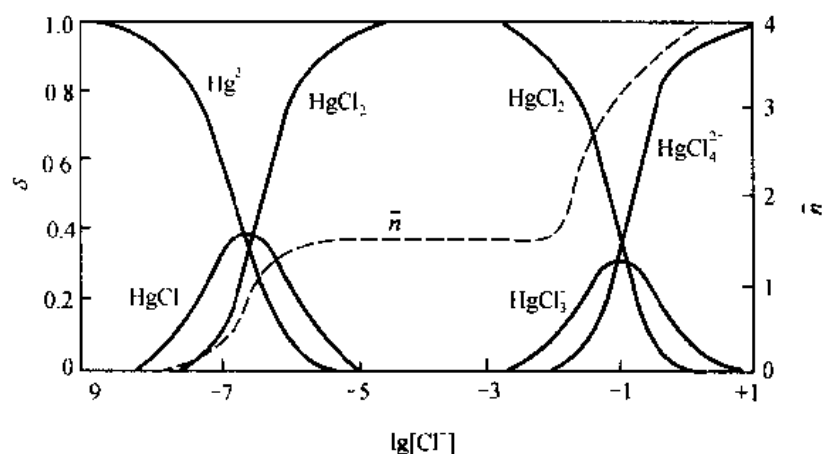
当氨的平衡浓度不同时, 可求得相应的 $\delta_{\text{Cu}^{2+}} \sim \delta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}}$ 值。若以 $\lg[\text{NH}_3]$ 为横坐标, δ 值为纵坐标作图, 则得到如图 3-3 所示 $\delta - \lg[\text{NH}_3]$ 关系图 (分布图)。

由图 3-3 中可知, 随着 $[\text{NH}_3]$ 的增大, Cu^{2+} 与 NH_3 逐级生成 1:1, 1:2 \dots , 直

图 3-3 铜氨络合物分布曲线及 \bar{n} 图

至 1:5 的络离子。但是,由于相邻两级络合物的稳定常数差别不大,故 $[\text{NH}_3]$ 在相当大范围内变化时,没有一种络合物的存在形式的分布分数接近 1。因此,我们不能用 NH_3 作络合剂来滴定 Cu^{2+} 。

$\text{Hg}^{2+} - \text{Cl}^-$ 体系的 $\lg K_1 = 6.74, \lg K_2 = 6.48, \lg K_3 = 0.85, \lg K_4 = 1.00$ 。可见 $\lg K_2$ 与 $\lg K_3$ 有较大差别。从图 3-4 可知,当 $\lg[\text{Cl}^-]$ 约为 $-5 \sim -3$ 时, $\delta_{\text{HgCl}_2} \approx 100\%$,故可用 Hg^{2+} 来滴定 Cl^- ,计量点时生成 HgCl_2 。这就是常用的滴定 Cl^- 的汞量法。

图 3-4 汞(Ⅱ)氯络合物分布曲线及 \bar{n} 图

3.2.3 平均配位数

平均配位数 \bar{n} 表示金属离子络合配位体的平均数。设金属离子的总浓度

为 c_{ML} , 配位体的总浓度为 c_L , 配位体的平衡浓度为 $[L]$, 则

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} \quad (3-3)$$

\bar{n} 又称为生成函数。

将 c_L 和 c_M 的物料平衡方程式代入上式, 得到

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{([L] + [ML] + 2[ML_2] + \cdots + n[ML_n]) - [L]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]} \\ &= \frac{[ML] + 2[ML_2] + \cdots + n[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]} \\ &= \frac{\beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \cdots + n\beta_n[M][L]^n}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i[L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i} \quad (3-4) \end{aligned}$$

由(3-4)式可见, \bar{n} 仅是 $[L]$ 的函数。

例2 计算 $[Cl^-] = 10^{-3.20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10^{-4.20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 汞(II)氯络离子的 \bar{n} 值。

解 已知汞(II)氯络离子的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_4$ 分别为 6.74, 13.22, 14.07, 15.07。

当 $[Cl^-] = 10^{-3.20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

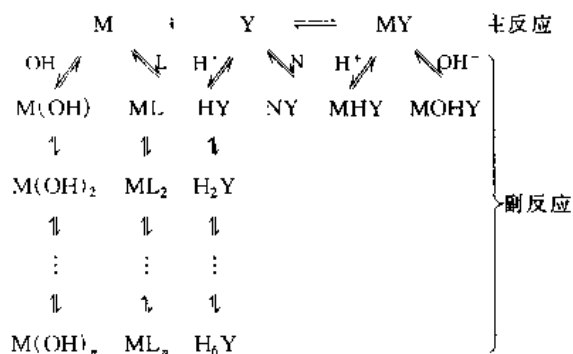
$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{\sum_{i=1}^4 i\beta_i[Cl^-]^i}{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i[Cl^-]^i} \\ &= \frac{10^{6.74} \times 10^{-3.20} + 2 \times 10^{13.22} \times 10^{-3.20 \times 2} + 3 \times 10^{14.07} \times 10^{-3.20 \times 3} + 4 \times 10^{15.07} \times 10^{-3.20 \times 4}}{1 + 10^{6.74} \times 10^{-3.20} + 10^{13.22} \times 10^{-3.20 \times 2} + 10^{14.07} \times 10^{-3.20 \times 3} + 10^{15.07} \times 10^{-3.20 \times 4}} \\ &= 2.004 \approx 2.0 \end{aligned}$$

同样可计算出当 $[Cl^-] = 10^{-4.20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\bar{n} = 1.996 \approx 2.0$

3.3 副反应系数和条件稳定常数

在化学反应中, 通常把主要考察的一种反应看作主反应, 其它与之有关的反应看作副反应。这些副反应能影响主反应中的反应物或生成物的平衡浓度。

在络合滴定中,主反应是被测离子 M 与滴定剂 Y 的络合反应;同时,溶液中还可能存在着下列各种副反应:



反应物 M 及 Y 的各种副反应不利于主反应的进行,而生成物 MY 的各种副反应则有利于主反应的进行。M、Y 及 MY 的各种副反应进行的程度,可由其副反应系数显示出来。

3.3.1 副反应系数

根据平衡关系计算副反应的影响,即求未参加主反应组分 M 或 Y 的总浓度与平衡浓度 $[M]$ 或 $[Y]$ 的比值,得到副反应系数。下面对络合滴定反应中几种重要的副反应及副反应系数分别加以讨论。

1. 络合剂 Y 的副反应及副反应系数

a. EDTA 的酸效应与酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ EDTA(Y) 是一种广义的碱,当 M 与 Y 进行络合反应时,如有 H^+ 存在,就会与 Y 结合,形成它的共轭酸。此时, Y 的平衡浓度降低,故使主反应受到影响。这种由于 H^+ 存在使配位体参加主反应能力降低的现象,称为酸效应。 H^+ 引起副反应时的副反应系数称为酸效应系数,通常用 $\alpha_{L(H)}$ 表示。对于 EDTA,则用 $\alpha_{Y(H)}$ 表示。

$\alpha_{Y(H)}$ 表示未与 H^+ 络合的 EDTA 的总浓度 $[Y']$ 是 Y 的平衡浓度 $[Y]$ 的多少倍:

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} \quad (3-5)$$

α 越大,表示 Y 的平衡浓度越小,即其副反应越严重。如果 Y 没有发生副反应,即未络合的 EDTA 全部以 Y 形式存在,则 $\alpha = 1$ 。

根据第 2 章中 δ_n 的计算方法,可推出酸效应系数以累积质子化常数 β_i 表示的计算公式:

$$\begin{aligned}
 n \text{ 元酸 } \alpha_{L(H)} = & 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_n}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_n}K_{a_{n-1}}} + \cdots \\
 & + \frac{[H^+]^n}{K_{a_n}K_{a_{n-1}}\cdots K_{a_1}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 1 + K_1^H[H^+] + K_1^H K_2^H[H^+]^2 + \cdots + K_1^H K_2^H \cdots K_n^H[H^+]^n \\
 &= 1 + \beta_1^H[H^+] + \beta_2^H[H^+]^2 + \cdots + \beta_n^H[H^+]^n \\
 &= 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^H[H^+]^i
 \end{aligned} \quad (3-6)$$

例3 计算 $\text{pH}=5.00$ 时, $\alpha_{\text{CN}(\text{H})}$ 及 $\lg \alpha_{\text{CN}(\text{H})}$ 。

解 $\alpha_{\text{CN}(\text{H})} = 1 + K_1^H[H^+] = 1 + 10^{9.21} \times 10^{-5.00} = 10^{4.21}$

$$\lg \alpha_{\text{CN}(\text{H})} = 4.21$$

例4 计算 $\text{pH}=2.00$ 时, EDTA 的酸效应系数及其对数值。

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{Y}(\text{H})} &= 1 + \beta_1^H[H^+] + \beta_2^H[H^+]^2 + \cdots + \beta_6^H[H^+]^6 \\
 &= 1 + 10^{10.26} \times 10^{-2.00} + 10^{10.26+6.16} \times 10^{-4.00} \\
 &\quad + 10^{10.26+6.16+2.67} \times 10^{-6.00} + 10^{10.26+6.16+2.67+2.0} \times 10^{-8.00} \\
 &\quad + 10^{10.26+6.16+2.67+2.0+1.6} \times 10^{-10.00} \\
 &\quad + 10^{10.26+6.16+2.67+2.0+1.6+0.9} \times 10^{-12.00} \\
 &= 10^{13.51}
 \end{aligned}$$

$$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 13.51$$

由于 α 值的变化范围很大, 取其对数值使用较为方便, EDTA 在不同 pH 的 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 和一部分络合剂的 $\lg \alpha_{\text{L}(\text{H})}$ 值见附录表 10 及表 11。

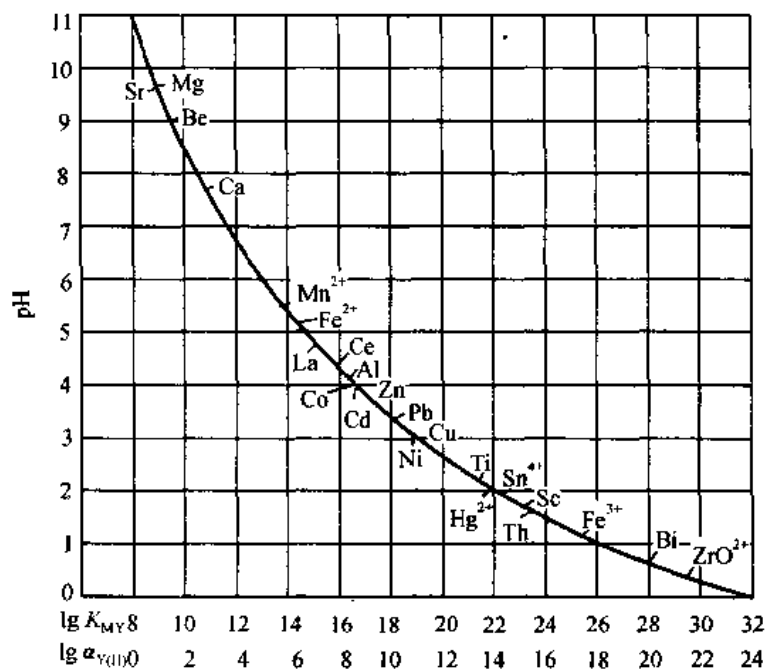


图 3-5 EDTA 的酸效应曲线

在分析工作中,常将 EDTA 在不同 pH 时的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值绘成 pH - $\lg \alpha_{Y(H)}$ 关系曲线,如图 3-5 所示。应注意,EDTA 的酸效应曲线与相应浓度对数图密切相关。由 EDTA 的质子化常数可知,当 pH 较高时, $\lg K_1^H \sim \lg K_3^H$ 之间差值较大,故曲线实际上为几段折线所组成。由于图形绘制较小,折线部分表现不明显。在 pH 较小时, $\lg K_3^H \sim \lg K_6^H$ 之间差值较小,曲线则较为圆滑。

b. 共存离子效应 若除了金属离子 M 与络合剂 Y 反应外,共存离子 N 也能与络合剂 Y 反应,则这一反应可看作 Y 的一种副反应。它能降低 Y 的平衡浓度,共存离子引起的副反应称为共存离子效应。共存离子效应的副反应系数称为共存离子效应系数,用 $\alpha_{Y(N)}$ 表示

$$\begin{aligned}\alpha_{Y(N)} &= \frac{[Y']}{[Y]} \\ &= \frac{[NY] + [Y]}{[Y]} \\ &= 1 + K_{NY}[N]\end{aligned}\quad (3-7)$$

式中 $[Y']$ 是 NY 的平衡浓度与游离 Y 的平衡浓度之和; K_{NY} 为 NY 的稳定常数, $[N]$ 为游离 N 的平衡浓度。

若有多种共存离子 $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$ 存在,则

$$\begin{aligned}\alpha_Y &= \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [N_1Y] + [N_2Y] + \dots + [N_nY]}{[Y]} \\ &= 1 + K_{N_1Y}[N_1] + K_{N_2Y}[N_2] + \dots \\ &= 1 + \alpha_{Y(N_1)} + \alpha_{Y(N_2)} + \dots + \alpha_{Y(N_n)} - n \\ &= \alpha_{Y(N_1)} + \alpha_{Y(N_2)} + \dots + \alpha_{Y(N_n)} - (n-1)\end{aligned}\quad (3-8)$$

当有多种共存离子存在时, $\alpha_{Y(N)}$ 往往只取其中一种或少数几种影响较大的共存离子副反应系数之和,而其它次要项可忽略不计。

c. Y 的总副反应系数 α_Y 当体系中既有共存离子 N,又有酸效应时,Y 的总副反应系数为

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1 \quad (3-9)$$

例 5 在 pH=6.0 的溶液中,含有浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA, Zn^{2+} 及 Ca^{2+} , 计算 $\alpha_{Y(\text{Ca})}$ 和 α_Y 。

解 已知 $K_{\text{CaY}} = 10^{10.69}$, pH=6.0 时, $\alpha_{Y(H)} = 10^{4.65}$

$$\begin{aligned}\alpha_{Y(\text{Ca})} &= 1 + K_{\text{CaY}}[\text{Ca}] \\ &= 1 + 10^{10.69} \times 0.010 = 10^{8.69} \\ \alpha_Y &= \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(\text{Ca})} - 1 \\ &= 10^{4.65} + 10^{8.69} - 1 \approx 10^{8.69}\end{aligned}$$

例6 在 $\text{pH}=1.5$ 的溶液中,含有浓度均为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA, Fe^{3+} 及 Ca^{2+} , 计算 $\alpha_{\text{Y}(\text{Ca})}$ 和 α_{Y} 。

解 已知 $K_{\text{CaY}}=10^{10.69}$, $\text{pH}=1.5$ 时, $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}=10^{15.55}$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Y}(\text{Ca})} &= 1 + K_{\text{CaY}}[\text{Ca}] \\ &= 1 + 10^{10.69} \times 0.010 = 10^{8.69}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Y}} &= \alpha_{\text{Y}(\text{H})} + \alpha_{\text{Y}(\text{Ca})} - 1 \\ &= 10^{15.55} + 10^{8.69} - 1 \approx 10^{15.55}\end{aligned}$$

2. 金属离子 M 的副反应及副反应系数

a. 络合效应与络合效应系数 当 M 与 Y 反应时,如有另一络合剂 L 存在,而 L 能与 M 形成络合物,则主反应会受到影响。这种由于其他络合剂存在使金属离子参加主反应能力降低的现象,称为络合效应。

络合剂 L 引起副反应时的副反应系数称为络合效应系数,用 $\alpha_{\text{M}(\text{L})}$ 表示。 $\alpha_{\text{M}(\text{L})}$ 表示没有参加主反应的金属离子总浓度 $[\text{M}']$ 是游离金属离子浓度 $[\text{M}]$ 的多少倍:

$$\alpha_{\text{M}(\text{L})} = \frac{[\text{M}']}{[\text{M}]} = \frac{[\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \cdots + [\text{ML}_n]}{[\text{M}]} \quad (3-10)$$

$\alpha_{\text{M}(\text{L})}$ 越大,表示金属离子被络合剂 L 络合得越完全,即副反应越严重。如果 M 没有副反应,则 $\alpha_{\text{M}(\text{L})} = 1$ 。

根据络合平衡关系式,可导出计算 $\alpha_{\text{M}(\text{L})}$ 的公式为

$$\begin{aligned}[\text{M}'] &= [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \cdots + [\text{ML}_n] \\ &= [\text{M}] + K_1[\text{M}][\text{L}] + K_1K_2[\text{M}][\text{L}]^2 + \cdots \\ &\quad + K_1K_2\cdots K_n[\text{M}][\text{L}]^n \\ &= [\text{M}] \{ 1 + K_1[\text{L}] + K_1K_2[\text{L}]^2 + \cdots \\ &\quad + K_1K_2 + \cdots + K_n[\text{L}]^n \}\end{aligned}$$

代入(3-10)式中,得到

$$\alpha_{\text{M}(\text{L})} = 1 + K_1[\text{L}] + K_1K_2[\text{L}]^2 + \cdots + K_1K_2\cdots K_n[\text{L}]^n$$

$$\text{或} \quad \alpha_{\text{M}(\text{L})} = 1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \cdots + \beta_n[\text{L}]^n \quad (3-11)$$

例7 在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AlF_6^{3-} 溶液中,游离 F^- 的浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。求溶液中游离的 Al^{3+} 浓度,并指出溶液中络合物的主要存在形式。

解 已知 AlF_6^{3-} 的 $\lg\beta_1=6.15$, $\lg\beta_2=11.15$, $\lg\beta_3=15.00$, $\lg\beta_4=17.75$, $\lg\beta_5=19.36$, $\lg\beta_6=19.84$, 故得到

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Al}(\text{F})} &= 1 + 10^{6.15} \times 0.010 + 10^{12.15} \times (0.010)^2 + 10^{15.00} \times (0.010)^3 \\ &\quad + 10^{17.75} \times (0.010)^4 + 10^{19.36} \times (0.010)^5 + 10^{19.84} \times (0.010)^6 \\ &= 1 + 1.4 \times 10^4 + 1.4 \times 10^7 + 1.0 \times 10^9 + 5.6 \times 10^9 + 2.3 \times 10^9\end{aligned}$$

$$+ 6.9 \times 10^7 \\ = 8.9 \times 10^9$$

故 $[Al^{3+}] = \frac{0.10}{8.9 \times 10^9} = 1.1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

比较上式中右边各项数值,可知络合物的主要存在形式是 AlF_4^- , AlF_5^{2-} 及 AlF_6^{3-} 。

b. 金属离子的总副反应系数 α_M 若溶液中有两种络合剂 L 和 A 同时与金属离子 M 发生副反应,则其影响可用 M 的总副反应系数 α_M 表示:

$$\begin{aligned} \alpha_M &= \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [ML] + \cdots + [ML_n]}{[M]} \\ &\quad + \frac{[M] + [MA] + \cdots + [MA_m]}{[M]} - \frac{[M]}{[M]} \\ &= \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(A)} - 1 \end{aligned}$$

同理,若溶液中有多种络合剂 $L_1, L_2, L_3, \cdots, L_n$ 同时与金属离子 M 发生副反应,则 M 的总副反应系数 α_M 为:

$$\alpha_M = \alpha_{M(L_1)} + \alpha_{M(L_2)} + \cdots + \alpha_{M(L_n)} - (n-1) \quad (3-12)$$

一般说来,在有多种络合剂共存的情况下,只有一种或少数几种络合剂的副反应是主要的,由此来决定总副反应系数。

例 8 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 锌氨溶液中,当游离氨的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH} = 10.0$) 时,计算锌离子的总副反应系数 α_{Zn} 。已知 $\text{pH} = 10.0$ 时, $\alpha_{Zn(OH)} = 10^{2.4}$ 。

解 已知 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 2.37, 4.81, 7.31, 9.46。

$$\begin{aligned} \text{故 } \alpha_{Zn(NH_3)} &= 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4 \\ &= 1 + 10^{2.37} \times 0.10 + 10^{4.81} \times (0.10)^2 + 10^{7.31} \times (0.10)^3 + 10^{9.46} \times (0.10)^4 \\ &= 10^{5.49} \end{aligned}$$

$$\alpha_{Zn} = \alpha_{Zn(NH_3)} + \alpha_{Zn(OH)} - 1 = 10^{5.49} + 10^{2.4} - 1 = 10^{5.49}$$

计算结果表明,在上述情况下, $\alpha_{Zn(OH)}$ 可忽略。

例 9 若例 8 改为 $\text{pH} = 12.0$, 游离氨的浓度仍为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, α_{Zn} 又为多大?

解 已知 $Zn(OH)_4^{2-}$ 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 4.4, 10.1, 14.2, 15.5。

$$[OH^-] = 1 \times 10^{-2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Zn(OH)} &= 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4 \\ &= 1 + 10^{4.4} \times 10^{-2.0} + 10^{10.1} \times (10^{-2.0})^2 + 10^{14.2} \times (10^{-2.0})^3 + 10^{15.5} \times (10^{-2.0})^4 \\ &= 10^{8.3} \end{aligned}$$

$$\alpha_{Zn(NH_3)} = 10^{5.5} \text{ (见例 8)}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Zn} &= \alpha_{Zn(NH_3)} + \alpha_{Zn(OH)} - 1 \\ &= 10^{5.5} + 10^{8.3} - 1 \\ &\approx 10^{8.3} \end{aligned}$$

由此可见,在该条件下, $\alpha_{Zn(NH_3)}$ 可略而不计。

3. 络合物 MY 的副反应及副反应系数 α_{MY}

在较高酸度下, M 除了能与 EDTA 生成 MY 外, 尚能与 EDTA 生成酸式络合物 MHY。酸式络合物的形成, 使 EDTA 对 M 的总络合能力增强一些, 故这种副反应对主反应有利。

在较低酸度下, 金属离子还能与 EDTA 生成碱式络合物 M(OH)Y。碱式络合物的形成, 也是加强 EDTA 对 M 的络合能力。

形成酸式或碱式 EDTA 络合物时的副反应系数为:

$$\begin{aligned}\alpha_{MY(H)} &= \frac{[MY']}{[MY]} = \frac{[MY] + [MHY]}{[MY]} \\ &= 1 + K_{MHY}^H [H^+]\end{aligned}\quad (3-13)$$

式中
$$K_{MHY}^H = \frac{[MHY]}{[MY][H^+]}$$

同理得到,
$$\alpha_{MY(OH)} = 1 + K_{M(OH)Y}^{OH} [OH^-] \quad (3-14)$$

式中
$$K_{M(OH)Y}^{OH} = \frac{[M(OH)Y]}{[MY][OH^-]}$$

由于酸式、碱式络合物一般不太稳定, 故在多数计算中忽略不计。

3.3.2 条件稳定常数

在溶液中, 金属离子 M 与络合剂 EDTA 反应生成 MY。如果没有副反应发生, 当达到平衡时, K_{MY} 是衡量此络合反应进行程度的主要标志。如果有副反应发生, 将受到 M, Y 及 MY 的副反应的影响。设未参加主反应的 M 的总浓度为 $[M']$, Y 的总浓度为 $[Y']$, 生成的 MY, MHY 和 MY(OH) 的总浓度为 $[(MY)']$, 当达到平衡时, 可以得到以 $[M']$, $[Y']$ 及 $[(MY)']$ 表示的络合物的稳定常数——条件稳定常数 K'_{MY} :

$$K'_{MY} = \frac{[(MY)']}{[M'][Y']} \quad (3-15)$$

从以上副反应系数的讨论中可以得到:

$$\begin{aligned}[M'] &= \alpha_M [M] \\ [Y'] &= \alpha_Y [Y] \\ [(MY)'] &= \alpha_{MY} [MY]\end{aligned}$$

将这些关系代入式(3-15)中,得条件稳定常数^①的表达式:

$$K'_{MY} = \frac{\alpha_{MY}[MY]}{\alpha_M[M]\alpha_Y[Y]} = K_{MY} \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M\alpha_Y} \quad (3-16a)$$

取对数,得到:

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{MY} \quad (3-16b)$$

K'_{MY} 表示在有副反应的情况下,络合反应进行的程度。在一定条件下, α_M , α_Y 及 α_{MY} 为定值,故此时 K'_{MY} 为常数。

在许多情况下, MHY 和 $MY(OH)$ 可以忽略,故(3-16b)式可简化为:

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y \quad (3-17)$$

例 10 计算在 $pH=5.00$ 的 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{AlY}$ 溶液中,游离 F^- 浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 AlY 的条件稳定常数。

解 在 $pH=5.00$ 时, $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$,

根据例 7 的计算结果, $\alpha_{Al(F)} = 8.9 \times 10^9$, $\lg \alpha_{Al(F)} = 9.95$

故 $\lg K'_{AlY} = 16.3 - 6.45 - 9.95 = -0.1$

条件稳定常数如此之小,说明此时 AlY 络合物已被氟化物破坏。

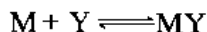
EDTA 能与许多金属离子生成稳定的络合物,它们的 K_{MY} 一般都很大,有的甚至高达 10 的 30 次方以上,但在实际的化学反应中,不可避免地会发生各种副反应,因而条件稳定常数要减小许多。部分金属离子与 EDTA 形成的络合物的 K'_{MY} 列于附录表 13 中。

3.3.3 金属离子缓冲溶液

一组弱酸或弱碱的共轭对可以组成酸碱缓冲溶液,其 pH 为

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{酸}}}$$

同样,络合物与配位体也可组成金属离子缓冲溶液。同理可推出金属离子缓冲溶液的计算公式。如 M 离子与 Y 的络合反应为



若无副反应,则

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

即

$$pM = \lg K_{MY} + \lg \frac{[Y]}{[MY]} \quad (3-18a)$$

考虑 Y 的副反应,则以相应的条件常数表示:

^① 条件稳定常数 K'_{MY} 曾称为表观稳定常数。

$$\begin{aligned}
 pM &= \lg K'_{MY} + \lg \frac{[Y']}{[MY]} \\
 &= \lg K_{MY} - \lg a_{Y(H)} + \lg \frac{[Y']}{[MY]} \quad (3-18b)
 \end{aligned}$$

当络合物与配位体足够大时,加入少量的金属离子 M,由于大量存在的络合剂可与 M 成络,从而抑制了 pM 的降低。相同的道理可以说明:当加入能与 M 形成络合物的配位体时, pM 也不会明显加大,因为大量存在的 M 会在外加配位体的作用下解离出 M 来。

对于多配位体的络合物 ML_n 与配位体 L 组成的金属离子缓冲体系,其计算公式为

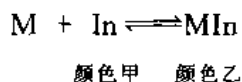
$$pM = \lg K'_{ML_n} + \lg \frac{[L']^n}{[ML_n]} \quad (3-19)$$

3.4 金属离子指示剂

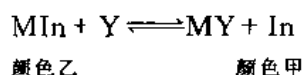
3.4.1 金属离子指示剂的作用原理

在络合滴定中,通常利用一种能与金属离子生成有色络合物的显色剂来指示滴定过程中金属离子浓度的变化,这种显色剂称为金属离子指示剂,简称金属指示剂。

金属离子指示剂与被滴定金属离子反应,形成一种与指示剂本身颜色不同的络合物:



滴入 EDTA 时,金属离子逐步被络合,当接近化学计量点时,已与指示剂络合的金属离子被 EDTA 夺出,释放出指示剂,这样就引起溶液的颜色变化:



金属离子的显色剂很多,但其中只有一部分能用作金属离子指示剂。一般来说,金属离子指示剂应具备下列条件。

- a. 显色络合物(MIn)与指示剂(In)的颜色应显著不同。
- b. 显色反应灵敏、迅速,有良好的变色可逆性。

c. 显色络合物的稳定性要适当。它既要有足够的稳定性,但又要比该金属离子的 EDTA 络合物的稳定性小。如果稳定性太低,就会提前出现终点,而且变色不敏锐;如果稳定性太高,就会使终点拖后,而且有可能使 EDTA 不能夺出

其中的金属离子,显色反应失去可逆性,得不到滴定终点。

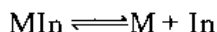
d. 金属离子指示剂应比较稳定,便于贮藏和使用。

此外,显色络合物应易溶于水,如果生成胶体溶液或沉淀,则会使变色不明显。

3.4.2 金属离子指示剂的选择

与酸碱滴定曲线相类似,在化学计量点附近,被滴定金属离子的 pM 产生“突跃”。因此要求指示剂能在此突跃区间内发生颜色变化,并且指示剂变色的 pM_{ep} 应尽量与化学计量点的 pM_{sp} 一致,以减小终点误差。

设被滴定金属离子 M 与指示剂形成有色络合物 MIn ,它在溶液中有下列解离平衡:



考虑到指示剂的酸效应,得到

$$K'_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In']}$$

$$\lg K'_{MIn} = pM + \lg \frac{[MIn]}{[In']}$$

当达到指示剂的变色点时, $[MIn] = [In']$, 故此时

$$\lg K'_{MIn} = pM \quad (3-20)$$

可见指示剂变色点的 pM 等于有色络合物的 $\lg K'_{MIn}$ 。

络合滴定中所用的指示剂一般为有机弱酸,存在着酸效应。它与金属离子 M 所形成的有色络合物的条件稳定常数 K'_{MIn} 将随 pH 的变化而变化;指示剂变色点的 pM_{ep} 也随 pH 的变化而变化。因此,金属离子指示剂不可能像酸碱指示剂那样,有一个确定的变色点。在选择络合指示剂时,必须考虑体系的酸度,使 pM_{ep} 与 pM_{sp} 尽量一致,至少应在化学计量点附近的 pM 突跃范围内,否则误差太大。如果 M 也有副反应,则应使 pM'_{ep} 与 pM'_{sp} 尽量一致。

络合滴定中应用较多的两种指示剂的 $\lg \alpha_{In(H)}$ 及有关常数列于附录表 14 中。

虽然选择指示剂可以通过指示剂的有关常数进行理论计算,但是金属离子指示剂的常数很不齐全,有时无法计算。所以在实际工作中大多采用实验方法来选择指示剂,即先试验其终点时颜色变化的敏锐程度,然后检查滴定结果是否准确,这样就可确定该指示剂是否符合要求。

3.4.3 指示剂的封闭与僵化

指示剂在化学计量点附近应有敏锐的颜色变化。但在实际工作中有时会发

生 MIn 络合物颜色不变或变化非常缓慢的现象,前者称指示剂的封闭,后者称指示剂的僵化。

产生指示剂封闭现象的原因,可能是溶液中存在的某些离子与指示剂形成十分稳定的有色络合物,且比该金属离子与 Y 形成的螯合物还稳定,因而造成颜色不变现象。通常可采用适当的掩蔽剂加以消除。如以铬黑 T 作指示剂,用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 时,若有 Fe^{3+} , Al^{3+} 存在,就会发生封闭现象,可用三乙醇胺与氰化钾或硫化物掩蔽 Fe^{3+} , Al^{3+} 而加以消除。

产生指示剂僵化现象的原因,是金属离子与指示剂生成难溶于水的有色络合物,虽然它的稳定性比该金属离子与 Y 生成的螯合物差,但置换反应速度缓慢,使终点拖长。一般采用加入适当的有机溶剂或加热来使指示剂颜色变化敏锐。如用 PAN 作指示剂时,加入乙醇或丙酮或加热,可使指示剂颜色变化明显。

3.5 络合滴定法的基本原理

3.5.1 络合滴定曲线

主要讨论以 EDTA 为滴定剂的络合滴定法的有关原理及络合滴定曲线。

在络合滴定中,若被滴定的是金属离子,则随着络合滴定剂的加入,金属离子不断被络合,其浓度不断减小。达到化学计量点附近时,溶液的 pM 值发生突变。由此可见,讨论滴定过程中金属离子浓度的变化规律,即滴定曲线及影响 pM 突跃的因素是极其重要的。

络合滴定与酸碱滴定相似,若以 EDTA 为滴定剂,大多数金属离子 M 与 Y 形成 1:1 型络合物,可视 M 为酸, Y 为碱,与一元酸碱滴定类似。但是, M 有络合效应和水解效应, Y 有酸效应和共存离子效应,所以络合滴定要比酸碱滴定复杂。酸碱滴定中,酸的 K_a 或碱的 K_b 是不变的,而络合滴定中 MY 的 K'_{MY} 是随滴定体系中反应的条件而变化。欲使滴定过程中 K'_{MY} 基本不变,常用酸碱缓冲溶液控制酸度。

设金属离子 M 的初始浓度为 c_M , 体积为 $V_M(\text{mL})$, 用等浓度的滴定剂 Y 滴定, 滴入的体积为 $V_Y(\text{mL})$, 则滴定分数

$$\alpha = \frac{V_Y}{V_M}$$

α 可用小数或百分数来表示。

由物料平衡方程式得

$$\text{MBE} \begin{cases} [M] + [MY] = c_M & (1) \\ [Y] + [MY] = c_Y = ac_M & (2) \end{cases}$$

由络合平衡方程:

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (3)$$

$$\text{由(1)及(2)式可得 } [MY] = c_M - [M] = ac_M - [Y] \quad (4)$$

$$[Y] = ac_M - c_M + [M] \quad (5)$$

将(4)(5)式代入(3)式得

$$K_{MY} = \frac{c_M - [M]}{[M](ac_M - c_M + [M])} = K_t$$

$$\text{展开 } c_M - [M] = K_t[M]^2 - K_t[M]c_M + K_t[M]ac_M$$

$$\text{整理得 } K_t[M]^2 + [K_t c_M(a-1) + 1][M] - c_M = 0 \quad (3-21)$$

此即络合滴定曲线方程,与强酸强碱滴定的滴定曲线方程(2-42a)十分相似。

在化学计量点时, $a = 1.00$, (3-21)式可简化为

$$K_{MY}[M]_{sp}^2 + [M]_{sp} - c_M = 0$$

$$[M]_{sp} = \frac{-1 \pm \sqrt{1^2 + 4K_{MY}c_M}}{2K_{MY}}$$

一般络合滴定要求 $K_{MY} \geq 10^7$, 若 $c_M = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $K_{MY}c_M \geq 10^5$ 。由于 $4K_{MY}c_M \gg 1$, $\sqrt{4K_{MY}c_M} \gg 1$

$$\text{因此 } [M]_{sp} \approx \frac{\sqrt{4K_{MY}c_M}}{2K_{MY}} = \sqrt{\frac{c_M}{K_{MY}}} \quad (3-22a)$$

若 c_M 使用化学计量点时浓度, 对(3-22a)式取对数, 得到

$$\text{pM}_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K_{MY} + \text{pc}_M^{\text{sp}}) \quad (3-22)$$

当已知 K_{MY} , c_M 和 a 值, 或已知 K_{MY} , c_M , V_M 和 V_Y 时, 便可求得 $[M]$ 。以 pM 对 a (或对 V_Y) 作图, 即得到滴定曲线。若 M , Y 或 MY 有副反应时, (3-21)式中的 K_{MY} 用 K'_{MY} 取代, $[M]$ 应为 $[M']$; 而滴定曲线图上的纵坐标与横坐标分别为 pM' 及 a (或 V_Y)。

设金属离子的初始浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定, 若 $\lg K'_{MY}$ 分别是 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 应用(3-21)式计算出相应的滴定曲线, 如图 3-6 所示。当 $\lg K'_{MY} = 10$, c_M 分别是 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别用等浓度的 EDTA 滴定, 所得的滴定曲线如图 3-7 所示。

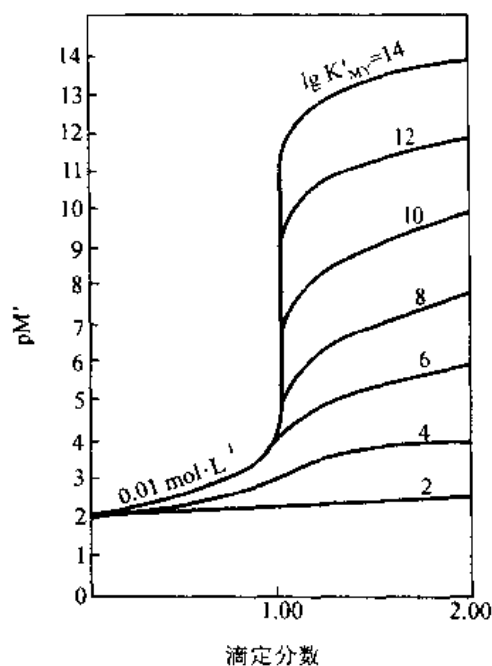
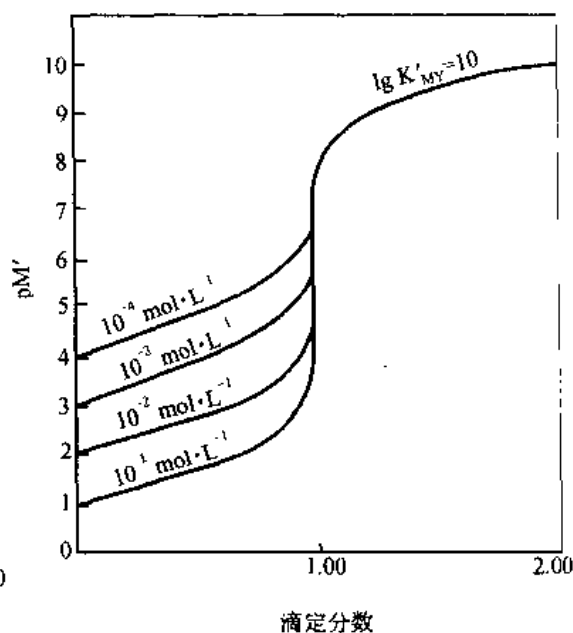
图 3-6 不同 $\lg K'_{MY}$ 时的滴定曲线

图 3-7 不同浓度 EDTA 与 M 的滴定曲线

由图 3-6, 3-7 可知, 影响络合滴定中 pM' 突跃大小的主要因素是 K'_{MY} 和 c_M , 具体分析如下。

1. 金属离子浓度对 pM' 突跃大小的影响

由图 3-7 可以看出, c_M 越大, 滴定曲线的起点就越低, pM' 突跃就越大; 反之, pM' 突跃就越小。

2. K'_{MY} 对 pM' 突跃大小的影响

由图 3-6 可知, K'_{MY} 值的大小, 是影响 pM' 突跃的重要因素之一, 而 K'_{MY} 值取决于 K_{MY} , α_M 和 $\alpha_{Y(H)}$ 的值。因而:

a. K_{MY} 值越大, K'_{MY} 值相应增大, pM' 突跃也大, 反之就小。

b. 滴定体系的酸度越大, pH 越小, $\alpha_{Y(H)}$ 值越大, K'_{MY} 值越小, 引起滴定曲线尾部平台下降, 使 pM' 突跃变小。

c. 缓冲溶液及其它辅助络合剂的络合作用 当缓冲剂对 M 有络合效应 (如在 $pH=10$ 的氨性缓冲液中, 用 EDTA 滴 Zn^{2+} 时, NH_3 对 Zn^{2+} 有络合效应。) 或为了防止 M 的水解, 加入辅助络合剂阻止水解沉淀的析出时, OH^- 和所加入的辅助络合剂对 M 就有络合效应。缓冲剂或辅助络合剂浓度越大, $\alpha_{M(L)}$ 值越大, K'_{MY} 值越小, 使 pM' 突跃变小。

计算化学计量点的 pM_{sp} 和 pM'_{sp} 值是很重要的, 是选择指示剂和计算终点误差的主要依据。

例 11 在 pH=10 的氨性缓冲溶液中, $[\text{NH}_3]$ 为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, 计算化学计量点时的 pCu' 。如被滴定的是 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$, 化学计量点时的 pMg' 又为多少?

解 化学计量点时, $c_{\text{Cu}}^{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_3]_{\text{sp}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} &= 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 + \beta_5[\text{NH}_3]^5 \\ &= 1 + 10^{4.31} \times 0.10 + 10^{7.98} \times (0.10)^2 + 10^{11.02} \times (0.10)^3 \\ &\quad + 10^{13.32} \times (0.10)^4 + 10^{12.86} \times (0.10)^5 \\ &= 1.8 \times 10^9 = 10^{9.36}\end{aligned}$$

pH=10 时, $\alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 10^{1.7} \ll 10^{9.36}$, 所以 $\alpha_{\text{Cu}(\text{OH})}$ 可忽略。又在 pH=10 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.45$, 故

$$\begin{aligned}\lg K'_{\text{CuY}} &= \lg K_{\text{CuY}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} - \lg \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} \\ &= 18.80 - 0.45 - 9.36 = 8.99 \\ \text{pCu}' &= \frac{1}{2} (\text{pc}_{\text{Cu}}^{\text{sp}} + \lg K'_{\text{CuY}}) \\ &= \frac{1}{2} (2.00 + 8.99) = 5.50\end{aligned}$$

滴定 Mg^{2+} 时, 由于 Mg^{2+} 不形成氨络合物, 形成羟基络合物的倾向亦很小, 故 $\lg \alpha_{\text{Mg}} = 0$ 。因此

$$\begin{aligned}\lg K'_{\text{MgY}} &= \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} \\ &= 8.7 - 0.45 \\ &= 8.25 \\ \text{pMg}' &= \frac{1}{2} (\text{pc}_{\text{Mg}}^{\text{sp}} + \lg K'_{\text{MgY}}) \\ &= \frac{1}{2} (2.00 + 8.25) \\ &= 5.13\end{aligned}$$

计算结果表明, 尽管 K'_{CuY} 与 K'_{MgY} 相差颇大, 但在氨性溶液中, 由于 Cu^{2+} 的副反应, 使 K'_{CuY} 与 K'_{MgY} 相差很小, 化学计量点时的 pM' 值也很接近。因此, 如果溶液中有 Cu^{2+} 和 Mg^{2+} 共存, 将同时被 EDTA 滴定, 得到 Cu^{2+} 与 Mg^{2+} 的含量。

3.5.2 终点误差

络合滴定中终点误差的计算方法, 与酸碱滴定中的方法相同。通过分析络合滴定终点时的平衡情况, 可得到计算终点误差公式:

$$E_t = \frac{[\text{Y}']_{\text{ep}} - [\text{M}']_{\text{sp}}}{c_{\text{M}}^{\text{sp}}} \times 100\% \quad (3-23)$$

设滴定终点(ep)与化学计量点(sp)的 pM' 值之差为 $\Delta \text{pM}'$, 即

$$\begin{aligned}\Delta pM' &= pM'_{ep} - pM'_{sp} \\ [M']_{ep} &= [M']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pM'}\end{aligned}\quad (1)$$

$$\text{同理得} \quad [Y']_{ep} = [Y']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pY'} \quad (2)$$

因为化学计量点时 K'_{MY} 与终点时的 K'_{MY} 非常接近,

且 $[MY]_{sp} \approx [MY]_{ep}$, 则

$$\begin{aligned}\frac{[MY]_{sp}}{[M']_{sp}[Y']_{sp}} &= \frac{[MY]_{ep}}{[M']_{ep}[Y']_{ep}} \\ \frac{[M']_{ep}}{[M']_{sp}} &= \frac{[Y']_{sp}}{[Y']_{ep}}\end{aligned}\quad (3)$$

将(3)式取负对数, 得到

$$\begin{aligned}pM'_{ep} - pM'_{sp} &= pY'_{sp} - pY'_{ep} \\ \Delta pM' &= -\Delta pY'\end{aligned}\quad (4)$$

化学计量点时

$$[M']_{sp} = [Y']_{sp} = \sqrt{\frac{c_M^{sp}}{K'_{MY}}} \quad (5)$$

又因为终点在化学计量点附近, 所以 $c_M^{sp} \approx c_M^{ep}$, 将式(1)~(5)代入(3-23)式中, 整理后得到

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} c_M^{sp}}} \times 100\% \quad (3-24)$$

式(3-24)就是林邦(Ringbom)终点误差公式。由此式可知, 终点误差既与 $K'_{MY} c_M^{sp}$ 有关, 还与 $\Delta pM'$ 有关, K'_{MY} 越大, 被测离子在化学计量点时的分析浓度越大, 终点误差越小。 $\Delta pM'$ 值越小, 即终点离化学计量点越近, 终点误差就越小。

例12 在 $pH=10.00$ 的氨性溶液中, 以铬黑 T(EBT)为指示剂, 用 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 溶液, 计算终点误差。若滴定的是 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ 溶液, 终点误差为多少?

解 $pH=10.00, \lg \alpha_{Y(H)} = 0.45$

$$\lg K'_{CaY} = \lg K_{CaY} - \lg \alpha_{Y(H)} = 10.69 - 0.45 = 10.24$$

$$[Ca^{2+}]_{sp} = \sqrt{\frac{c_{Ca^{2+}}^{sp}}{K'_{CaY}}} = \sqrt{\frac{0.020}{10^{10.24}}} = 10^{-6.12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$pCa_{sp} = 6.1$$

EBT 的 $pK_{a_1} = 6.3, pK_{a_2} = 11.6$, 故 $pH=10.00$ 时,

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{EBT(H)}} &= 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}} \\
 &= 1 + 10^{11.6} \times 10^{-10} + 10^{11.6} \times 10^{6.3} \times (10^{-10})^2 \\
 &= 40 \\
 \lg \alpha_{\text{EBT(H)}} &= 1.6
 \end{aligned}$$

已知 $\lg K_{\text{Ca-EBT}} = 5.4$, 故

$$\lg K'_{\text{Ca-EBT}} = \lg K_{\text{Ca-EBT}} - \lg \alpha_{\text{EBT(H)}} = 5.4 - 1.6 = 3.8$$

即

$$\text{pCa}_{\text{ep}} = \lg K'_{\text{Ca-EBT}} = 3.8$$

$$\Delta \text{pCa} = \text{pCa}_{\text{ep}} - \text{pCa}_{\text{sp}} = 3.8 - 6.1 = -2.3$$

故

$$E_t = \frac{10^{-2.3} - 10^{2.3}}{\sqrt{10^{-2} \times 10^{10.24}}} \times 100\% = -1.5\%$$

如果滴定的是 Mg^{2+} , 则

$$\lg K'_{\text{MgY}} = \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 8.7 - 0.45 = 8.25$$

$$\begin{aligned}
 [\text{Mg}^{2+}]_{\text{sp}} &= \sqrt{\frac{c_{\text{Mg}}^{\text{sp}}}{K'_{\text{MgY}}}} = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^{8.25}}} = 10^{-5.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 \text{pMg}_{\text{sp}} &= 5.1
 \end{aligned}$$

已知 $\lg K_{\text{Mg-EBT}} = 7.0$, 故

$$\lg K'_{\text{Mg-EBT}} = \lg K_{\text{Mg-EBT}} - \lg \alpha_{\text{EBT(H)}} = 7.0 - 1.6 = 5.4$$

$$\text{pMg}_{\text{ep}} = 5.4$$

$$\Delta \text{pMg} = \text{pMg}_{\text{ep}} - \text{pMg}_{\text{sp}} = 5.4 - 5.1 = 0.3$$

故

$$E_t = \frac{10^{0.3} - 10^{-0.3}}{\sqrt{10^{-2} \times 10^{8.25}}} \times 100\% = 0.11\%$$

计算结果表明, 采用铬黑 T 作指示剂时, 尽管 CaY 较 MgY 稳定, 但终点误差较大。这是由于铬黑 T 与 Ca^{2+} 显色不很灵敏所致。

例 13 在 $\text{pH} = 10.00$ 的氨性缓冲液中, 以铬黑 T 作指示剂, 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, 终点时游离氨的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算终点误差。

解 由附录表 12 查得, 在 $\text{pH} = 10.00$ 时, $\lg \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 2.4$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{Zn(NH}_3\text{)}} &= 1 + 10^{2.37} \times 0.20 + 10^{4.61} \times 0.20^2 + 10^{7.31} \times 0.20^3 + 10^{9.46} \times 0.20^4 \\
 &= 4.78 \times 10^5 = 10^{5.68}
 \end{aligned}$$

$$\text{故 } \alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Zn(NH}_3\text{)}} + \alpha_{\text{Zn(OH)}} - 1 = 10^{5.68} + 10^{2.4} - 1 = 10^{5.68}$$

由附录表 14 查得, $\text{pH} = 10.00$ 时, $\text{pZn}_{\text{ep}} = 12.2$ 。但此时 Zn^{2+} 有副反应, 故 pZn'_{ep} 要比 pZn_{ep} 为小, 即 $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ep}}$ 要比 $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ep}}$ 大。

$$\text{pZn}'_{\text{ep}} = \text{pZn}_{\text{ep}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} = 12.2 - 5.68 = 6.52$$

$$\begin{aligned}\lg K'_{ZnY} &= \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_{Y(H)} - \lg \alpha_{Zn} \\ &= 16.5 - 0.45 - 6.68 = 9.37\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}pZn'_{sp} &= \frac{1}{2}(\lg K'_{ZnY} + pc_{Zn}^0) \\ &= \frac{1}{2}(9.37 + 2.00) = 5.69\end{aligned}$$

$$\Delta pZn' = pZn'_{ep} - pZn'_{sp} = 5.52 - 5.69 = -0.17$$

$$E_t = \frac{10^{-0.17} - 10^{0.17}}{\sqrt{10^{9.37} \times 10^{-2.00}}} \times 100\% = -0.02\%$$

例 14 络合滴定 Mg^{2+} 时,通常以铬黑 T 为指示剂,在 pH9.0~10.5 的碱性溶液中进行。试以 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Mg^{2+}$ 为例,讨论酸度与终点误差的关系。

解 已知 $\lg K_{MgY} = 8.70$, $\lg K_{Mg-EBT} = 7.0$, EBT 的 $pK_{a_2} = 6.3$, $pK_{a_3} = 11.6$, $K_{Mg(OH)} = 10^{2.6}$ 按例 12 和例 13 方法,计算 pH 9.0~10.5 间的 pMg_{sp} , pMg_{ep} , ΔpMg 及 E_t 的结果如下:

pH	pMg_{sp}	pMg_{ep}	ΔpMg	$E_t/\%$
9.0	4.86	4.4	-0.46	-0.70
9.5	5.09	4.9	-0.19	-0.15
9.7	5.17	5.09	-0.08	-0.05
9.8	5.21	5.19	-0.02	-0.01
9.9	5.24	5.29	0.05	0.03
10.0	5.28	5.39	0.11	0.05
10.5	5.38	5.82	0.44	0.20

分别以 pMg_{sp} 和 pMg_{ep} 对 pH 作图,得两条相交的曲线(见图 3-8),交点处所对应的 pH 为 9.84,即化学计量点与终点一致时的酸度为 pH 9.84。小于此 pH, $pMg_{sp} > pMg_{ep}$, 产生负误差,且 pH 愈小,终点误差愈负;反之,产生正误差,且 pH 愈大,终点误差愈大。由此可见,络合滴定中酸度的控制是十分重要的。

若用指示剂指示终点,还要考虑指示剂的酸效应等引起终点与化学计量点的偏离。否则,会引起一定的误差。

3.5.3 准确滴定判别式

在络合滴定中,通常采用指示剂指示

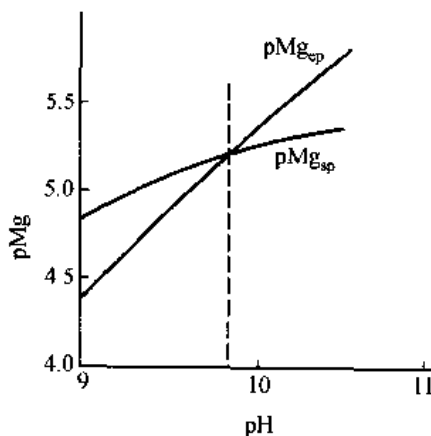


图 3-8 pMg_{sp} 及 pMg_{ep} 与 pH 的关系

滴定终点,由于人眼判断颜色的局限性,即使指示剂的变色点与计量点完全一致,仍有可能造成 $\pm 0.2 \sim 0.5 \text{pM}'$ 单位的不确定性。设 $\Delta \text{pM}' = \pm 0.2$,用等浓度的EDTA滴定初始浓度为 c 的金属离子 M ,若要求终点误差 $E_t \leq \pm 0.1\%$,则由林邦误差公式可得:

$$c_M^{\text{sp}} K'_{MY} \geq \left(\frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{0.001} \right)^2$$

即: $c_M^{\text{sp}} K'_{MY} \geq 10^6$ 或 $\lg(c_M^{\text{sp}} K'_{MY}) \geq 6$ (3-25)

(3-25)式为判断能否准确滴定的判别式。当然,这种判断是有前提条件的,若允许误差增大到1%则允许 $\lg(cK'_{MY})$ 减小至4,若采用多元混配络合物作指示剂或应用仪器分析方法检测终点,可使 $\Delta \text{pM}'$ 的不确定性减小,使终点误差相应减小, $\lg(cK'_{MY})$ 值的要求亦随之而改变。

3.5.4 分别滴定判别式

在实际工作中,经常遇到的情况是多种金属离子共存于同一溶液中,而EDTA与很多金属离子生成稳定的络合物。因此,判断能否进行分别滴定是极重要的。

现在讨论一种比较简单的情况。设溶液中含有 M, N 两种金属离子,且 $K_{MY} > K_{NY}$,在化学计量点的分析浓度分别为 c_M^{sp} 和 c_N^{sp} 。则在此情况下,准确地选择性地滴定 M 而不受 N 干扰的条件是什么呢?

考虑到混合离子中选择滴定的允许误差较大,所以,设 $\Delta \text{pM}' = 0.2$, $E_t = 0.3\%$,由林邦误差公式可得到:

$$\lg(K'_{MY} c_M^{\text{sp}}) \geq 5$$

若金属离子 M 无副反应:

$$\begin{aligned} \lg(K'_{MY} c_M^{\text{sp}}) &= \lg(K_{MY} c_M^{\text{sp}}) - \lg \alpha_Y \\ &= \lg(K_{MY} c_M^{\text{sp}}) - \lg(\alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)}) \end{aligned} \quad (1)$$

所以,能否准确地选择性地滴定 M ,而 N 不干扰的关键,是 $\lg(\alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)})$ 项。若 $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}$,即: $\alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} \approx \alpha_{Y(N)}$,干扰最严重。若能将此情况下 N 不干扰的极限条件求出来,就可不加掩蔽剂或不分离 N 而准确地滴定 M 。

当 $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}$ 时, $\alpha_Y \approx \alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY} c_N^{\text{sp}} \approx K_{NY} c_N^{\text{sp}}$ (2)

若不考虑 $\lg \alpha_M$,将(2)式代入(1)式得:

$$\lg(K'_{MY} c_M^{\text{sp}}) = \lg(K_{MY} c_M^{\text{sp}}) - \lg(K_{NY} c_N^{\text{sp}}) \geq 5$$

$$\text{或} \quad \Delta \lg(Kc) \geq 5 \quad (3-26)$$

式(3-26)就是络合滴定的分别滴定判别式,它表示滴定体系满足此条件时,只要有合适的指示 M 离子终点的方法,那么在 M 离子的适宜酸度范围内,都可准确滴定 M,而 N 离子不干扰。终点误差 $E_t \leq 0.3\%$ ($\Delta pM = \pm 0.2$)。

若在滴定反应中有其他副反应存在,则分别滴定的判别式以条件常数来表示,(3-26)式变为:

$$\Delta \lg(K'c) \geq 5$$

3.6 络合滴定中酸度的控制

在以 EDTA 二钠盐溶液进行络合滴定的过程中,随着络合物的生成,不断有 H^+ 释放,使溶液的酸度增大, K'_{MY} 变小,造成 pM' 突跃减小,同时,络合滴定所用的指示剂的变色点也随 pH 而变,导致较大误差。因此,在络合滴定中需加入缓冲溶液来控制溶液的 pH。

3.6.1 单一离子络合滴定的适宜酸度范围

由林邦误差公式可知,当 c_M , $\Delta pM'$ 和 E_t 一定时, K'_{MY} 必须大于某一数值,否则就会超过规定的允许误差。今假设络合反应中除 EDTA 的酸效应和 M 的水解效应外,没有其他副反应,则:

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

在高酸度下, $\lg \alpha_{M(OH)}$ 很小,可忽略不计,所以

$$\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY} \quad (3-27)$$

根据式(3-27)得出的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值所求出的酸度,称为“最高酸度”。当超过此酸度时, $\alpha_{Y(H)}$ 值变大, K'_{MY} 值变小, E_t 增大。

例 15 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液,若要求 $\Delta pPb' = 0.2$, $E_t = 0.1\%$, 计算滴定 Pb^{2+} 的最高酸度。

解 $\Delta pM = 0.2$ $E_t = 0.1\%$

判别式 $\lg(cK') \geq 6$ 适用

$$\lg K'_{PbY} = 6 - \lg \frac{0.020}{2} = 8$$

$$\begin{aligned} \lg \alpha_{Y(H)} &= \lg K_{PbY} - \lg K'_{PbY} \\ &= 18.04 - 8 = 10.04 \end{aligned}$$

查附录表 10, 得 $\text{pH} \approx 3.2$, 所以最高酸度 $\text{pH} = 3.2$ 。

在络合滴定中, 了解各种金属离子滴定时的最高允许酸度, 对解决实际问题是有意义的。前面已经讨论过, c_M , E_t 及 ΔpM 不同时, 最高允许酸度也不同。如设 $c_M = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ΔpM 为 ± 0.2 , E_t 为 $\pm 0.1\%$, 可以计算出各种金属离子滴定时的最高允许酸度。将部分金属离子滴定时的最低允许 pH 直接标在 EDTA 的酸效应曲线上, 供实际工作参考 (见图 3-5)。

在没有辅助络合剂存在时, 金属离子由于水解效应析出沉淀 (尤其是高价金属离子), 影响络合反应的进行, 不利于滴定。因此, 在络合滴定中, 求水解酸度也是必要的。一般粗略计算时, 可直接应用氢氧化物的溶度积求水解酸度, 忽略氢氧基络合物, 离子强度等因素的影响。但对极少数氢氧化物溶解度较大时, 粗略计算值出入较大。

例 16 用 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 溶液, 若要求 $\Delta \text{pM}' = \pm 0.2$, $E_t = 0.1\%$, 计算适宜的酸度范围。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad & \lg(K'_{\text{FeY}} c_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{sp}}) \geq 6 \\ & \lg K'_{\text{FeY}} \geq 8 \\ & \lg \alpha_{Y(\text{H})} = \lg K_{\text{FeY}} - \lg K'_{\text{FeY}} \\ & = 25.1 - 8 = 17.1 \end{aligned}$$

查附录表 10, 得到 $\text{pH} \approx 1.2$ (最高酸度)

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] &= 10^{-37.4} \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37.4}}{2 \times 10^{-2}}} = 10^{-11.9} \end{aligned}$$

(此处 $c_{\text{Fe}^{3+}}$ 为初始浓度, 因为滴定开始已生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 会影响滴定, 故不用 $c_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{sp}}$ 。)

$$\text{pH} = 14.0 - 11.9 = 2.1 \quad (\text{水解酸度})$$

故滴定 Fe^{3+} 的适宜酸度范围为 $\text{pH} = 1.2 \sim 2.1$ 。

例 17 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 溶液, 求 $\Delta \text{pM} = 0.2$, $E_t = \pm 0.3\%$, 滴定 Zn^{2+} 的适宜酸度范围。

解 $\Delta \text{pM} = 0.2$, $E_t = 0.1\%$ 时,

$$\lg(K'_{\text{ZnY}} c_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{sp}}) \geq 5$$

$$\text{已知 } c_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{sp}} = \frac{0.020}{2} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 故 } \lg K'_{\text{ZnY}} = 7$$

$$\begin{aligned} \lg \alpha_{Y(\text{H})} &= \lg K_{\text{ZnY}} - \lg K'_{\text{ZnY}} \\ &= 16.5 - 7 \\ &= 9.5 \end{aligned}$$

查附录表 10, $\text{pH} \approx 3.5$ (最高酸度)

$$\text{已知 } K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 10^{-16.92}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}}} = \sqrt{\frac{10^{-16.92}}{0.020}} = 10^{-7.61} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 - 7.61 \approx 6.4 \quad (\text{水解酸度})$$

故滴定 Zn^{2+} 的适宜酸度范围为 $\text{pH} = 3.5 \sim 6.4$ 。

应该指出:按 K_{sp} 计算得到的最低酸度,有时与实际情况会有出入,这是由于在计算过程中,往往忽略了离子强度,氢氧基络合物的生成及辅助络合剂的加入等外界因素的影响。

例 18 在 $\text{pH} 10.0$ 的氨性缓冲溶液中,含 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 各 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,以 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液能否选择滴定 Zn^{2+} ? ($\Delta \text{pZn}' = 0.2$, $E_t = 0.3\%$, 化学计量点时, $[\text{NH}_3] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

解 $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$, $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$

$$\text{pH } 10.0 \text{ 时, } \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45, [\text{OH}^-] = 10^{-4.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{NH}_3] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \text{ 的 } \lg \beta_1 \sim \lg \beta_4 \text{ 为 } 4.4, 10.1, 14.2, 15.5。$$

$$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{ 的 } \lg \beta_1 \sim \lg \beta_4 \text{ 为 } 2.37, 4.81, 7.31, 9.46。$$

$$\text{Mg}(\text{OH})^+ \text{ 的 } \lg \beta_1 = 2.6$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn(OH)}} &= 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 \\ &= 1 + 10^{4.4} \times 10^{-4} + 10^{10.1} \times 10^{-4 \times 2} + 10^{14.2} \times 10^{-4 \times 3} + 10^{15.5} \times 10^{-4 \times 4} \\ &= 10^{2.46} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn(NH}_3)} &= 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 \\ &= 1 + 10^{2.37} \times 0.20 + 10^{4.81} \times (0.20)^2 + 10^{7.31} \times (0.20)^3 + 10^{9.46} \times (0.20)^4 \\ &= 10^{6.68} \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Zn(OH)}} + \alpha_{\text{Zn(NH}_3)} - 1 = 10^{2.46} + 10^{6.68} - 1 = 10^{6.68}$$

$$\alpha_{\text{Mg(OH)}} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] = 1 + 10^{2.6} \times 10^{-4} = 1.0$$

$$\begin{aligned} \lg K'_{\text{ZnY}} &= \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} \\ &= 16.5 - 0.45 - 6.68 = 9.37 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg K'_{\text{MgY}} &= \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} - \lg \alpha_{\text{Mg(OH)}} \\ &= 8.7 - 0.45 - 0 = 8.25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \lg(K') &= \lg(K'_{\text{ZnY}} c_{\text{Zn}}^{\text{sp}}) - \lg(K'_{\text{MgY}} c_{\text{Mg}}^{\text{sp}}) \\ &= \lg\left(10^{9.37} \times \frac{0.020}{2}\right) - \lg\left(10^{8.25} \times \frac{0.020}{2}\right) \\ &= 1.12 < 5 \end{aligned}$$

所以不能准确滴定 Zn^{2+} 。 Mg^{2+} 有干扰。

3.6.2 分别滴定的酸度控制

在络合滴定中,当有共存离子时,溶液酸度的控制较单一离子滴定复杂,但酸度选择的原则是类似的。

在滴定单一金属离子 M 时,若除 EDTA 的酸效应外,没有其他副反应,则 K'_{MY} 将随溶液酸度的降低而增大,直至金属离子发生水解,此即金属离子 M 滴定时的最低酸度。如果有共存离子 N 存在,当 $\alpha_{Y(H)} \gg \alpha_{Y(N)}$ 时,与单独滴定 M 一样, K'_{MY} 将随着溶液酸度降低而增大。但是当 $\alpha_{Y(N)} \gg \alpha_{Y(H)}$ 时,则可忽略 EDTA 的酸效应,此时

$$K'_{MY} = \frac{K_{MY}}{\alpha_{Y(N)}} = \frac{K_{MY}}{1 + K_{NY}[N]} \approx \frac{K_{MY}}{K_{NY}[N]}$$

故 K'_{MY} 将不受溶液酸度的影响,显然;此时 K'_{MY} 达到最大值,在这种情况下滴定。突跃更为明显,有利于滴定进行。因此,以它作为 N 存在时滴定 M 的最高酸度。为了方便计算,往往粗略地以 $\alpha_Y \approx \alpha_{Y(N)}$ 时所对应的酸度作为最高酸度。最低酸度与单一离子滴定相同,是 M 离子的水解酸度。少数金属离子极易水解,且其 EDTA 络合物的稳定常数很大,此时可提高滴定酸度。如以 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液滴定相等浓度的 Bi^{3+} , Pb^{2+} 混合溶液中的 Bi^{3+} 时,最高酸度为:

$$\alpha_Y \approx \alpha_{Y(N)} = \alpha_{Y(\text{Pb})} = 1 + K_{\text{PbY}}[\text{Pb}^{2+}] = 10^{18.0} \times 10^{-2.0} = 10^{16.0}$$

相应的 pH 为 1.4。

此时 Bi^{3+} 易水解,因而将 pH 降低至 1.0,此时的 $\lg K'_{\text{BiY}} = 9.6$,仍然可以准确滴定。

如果金属指示剂不与 N 离子络合显色,则选择滴定的酸度控制范围就是 M 离子的适宜酸度范围。此时化学计量点的 pM_{sp} 值在某一 pH 范围内基本不变,而终点的 pM_{ep} 值随 pH 改变, ΔpM 也随着变化。当 $|\Delta \text{pM}|$ 增大,误差也增大,反之误差就变小。若有如附录表 14 的常数值,即可查得 pM_{sp} 与 pM_{ep} 接近时所相应的 pH,则终点误差最小。

例 19 用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ 混合溶液中的 Zn^{2+} ,问能否准确滴定?若溶液中的共存离子不是 Mg^{2+} ,而是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$,能否准确滴定 Zn^{2+} ?若在 pH 5.5,以二甲酚橙作指示剂,进行滴定时,发现 Ca^{2+} 有干扰,而 Mg^{2+} 没有干扰,原因何在?能否不分离 Ca^{2+} 也不加掩蔽剂来消除 Ca^{2+} 的干扰?已知二甲酚橙与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均不显色。二甲酚橙的有关常数见附录表 14。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad (1) & \lg(K_{\text{ZnY}} c_{\text{Zn}}^0) - \lg(K_{\text{MgY}} c_{\text{Mg}}^0) \\ &= \lg\left(10^{16.5} \times \frac{0.02}{2}\right) - \lg\left(10^{8.7} \times \frac{0.1}{2}\right) \\ &= 7.1 > 6 \end{aligned}$$

故能准确滴定 Zn^{2+} , $E_t < \pm 0.1\%$, Mg^{2+} 不干扰。

$$\begin{aligned} (2) & \lg(K_{\text{ZnY}} c_{\text{Zn}}^0) - \lg(K_{\text{CaY}} c_{\text{Ca}}^0) \\ &= \lg\left(10^{16.5} \times \frac{0.02}{2}\right) - \lg\left(10^{10.7} \times \frac{0.1}{2}\right) \end{aligned}$$

$$= 5.1 > 5$$

故能准确滴定 Zn^{2+} , $E_t < \pm 0.3\%$, Ca^{2+} 不干扰。

(3) 在 pH 5.5 时, $\lg K'_{\text{ZnIn}} = 5.7$, 所以 $\text{pZn}_{\text{ep}} = 5.7$ 。

对 Zn^{2+} , Mg^{2+} 体系:

$$\begin{aligned}\lg K'_{\text{ZnY}} &= \lg K_{\text{ZnY}} - \lg(K_{\text{MgY}} c_{\text{Mg}}^{\text{sp}}) \\ &= 16.5 - 8.7 + 1.3 = 9.1\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\text{Zn}^{2+}]_{\text{sp}} &= \sqrt{\frac{c_{\text{Zn}}^{\text{sp}}}{K'_{\text{ZnY}}}} = \sqrt{\frac{\frac{0.02}{2}}{10^{9.1}}} = 10^{-5.55} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pZn}_{\text{sp}} &= 5.55\end{aligned}$$

$$\Delta \text{pZn} = \text{pZn}_{\text{ep}} - \text{pZn}_{\text{sp}} = 5.7 - 5.55 = 0.15$$

$$\text{此时 } E_t = \frac{10^{0.15} - 10^{-0.15}}{\sqrt{10^{9.1} \times 10^{-2}}} \times 100\% = 0.02\% \text{ 说明 } \text{Mg}^{2+} \text{ 无干扰。}$$

对 Zn^{2+} , Ca^{2+} 体系:

$$\begin{aligned}\lg K'_{\text{ZnY}} &= \lg K_{\text{ZnY}} - \lg(K_{\text{CaY}} c_{\text{Ca}}^{\text{sp}}) \\ &= 16.5 - 10.7 + 1.3 = 7.1\end{aligned}$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{\frac{0.02}{2}}{10^{7.1}}} = 10^{-4.55} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Delta \text{pZn} = \text{pZn}_{\text{ep}} - \text{pZn}_{\text{sp}} = 5.7 - 4.55 = 1.15$$

所以

$$\Delta \text{pZn} = 1.15$$

$$E_t = 4\%$$

可见, Ca^{2+} 的干扰是由于指示剂的酸效应系数较小而引起 ΔpM 值增大所造成, 即选择滴定 Zn^{2+} 的酸度不合适。如果将酸度提高到 pH 4.8~5.0, 即可消除 Ca^{2+} 的干扰。

当 pH = 5.0 时, $\lg K'_{\text{ZnIn}} = 4.8$, $\text{pZn}_{\text{ep}} = 4.8$, pZn_{sp} 仍为 4.55, 此时 $\Delta \text{pZn} = 0.25$, $E_t = 0.3\%$ 。

所以 Ca^{2+} 基本上不干扰 Zn^{2+} 的滴定。

由此可见, 应用络合滴定的分别滴定判别式时, 还必须选择合适的 pH, 使 pM_{ep} 与 pM_{sp} 尽量接近, 这样可以减少滴定误差。为此, 一般是通过试验来选择合适的 pH, 若采用离子选择电极等手段指示终点, 则在 pH 5.5 时, $E_t \leq 0.3\%$ 。

3.7 提高络合滴定选择性的途径

当 $\Delta \lg(Kc) < 5$, 滴定 M 时, N 必然产生干扰。因此, 要设法降低 $K_{\text{NY}} c_{\text{NY}}^{\text{sp}}$ 值, 一般有三种途径。

a. 降低 N 离子的游离浓度, 使

$$\lg(K_{MY}c_M^{\text{sp}}) - \lg(K_{NY}[N]) \geq 5$$

可采用络合掩蔽法和沉淀掩蔽法。

b. 应用氧化剂或还原剂改变 N 离子的价态,降低 K_{NY} 值或使 N 不与 Y 络合,达到选择滴定 M 的目的,称为氧化还原掩蔽法。

c. 选择其它的氨羧络合剂或多胺类螯合剂 X 作滴定剂,使

$$\lg(K_{MX}c_M^{\text{sp}}) - \lg(K_{NX}c_N^{\text{sp}}) \geq 5$$

达到选择滴定 M 的目的。

3.7.1 络合掩蔽法

溶液中有 M, N 离子共存,如果

$$\Delta \lg(K_c) < 5$$

在选择滴定 M 时, N 就有干扰。加入络合掩蔽剂后,使 N 与 L 形成稳定的络合物,降低溶液中 N 的游离浓度。此时, $\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}[N] = 1 + K_{NY} \cdot \frac{c^{\text{sp}}}{\alpha_{N(L)}}$, 即 $K_{NY}c_N^{\text{sp}}$ 值降低了 $\alpha_{N(L)}$ 倍,可使 $\Delta \lg(K_c) \geq 5$, 达到选择滴定 M 的目的。

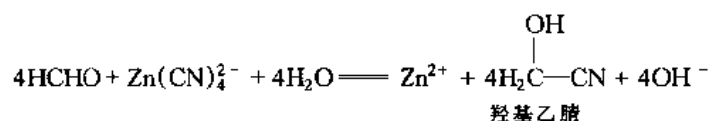
具体实施的方法如下。

a. 先加络合掩蔽剂,再用 EDTA 滴定 M。

例如,溶液中含有 Al^{3+} , Zn^{2+} , 则先在酸性溶液中加入过量 Al^{3+} 的络合掩蔽剂,如 F^- , 再调至 pH 5~6, 使 Al^{3+} 生成 AlF_6^{3-} 后,再用 EDTA 准确滴定 Zn^{2+} , Al^{3+} 不干扰。

b. 先加络合掩蔽剂 L, 使 N 生成 NL 后,用 EDTA 准确滴定 M, 再用 X 破坏 NL, 从 NL 中将 N 释放出来,以 EDTA 再准确滴定 N。由于 X 起了消除掩蔽剂的作用,故称 X 为解蔽剂。

例如,测定铜合金中的铅、锌时,可在氨性试液中用 KCN 掩蔽 Cu^{2+} , Zn^{2+} , 以铬黑 T 为指示剂,用 EDTA 滴定 Pb^{2+} 。于滴定 Pb^{2+} 后的溶液中加入甲醛(也可以用三氯乙醛),则 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 被解蔽而释放出 Zn^{2+} , 然后用 EDTA 滴定释放出来的 Zn^{2+}



$\text{Cu}(\text{CN})_2$ 比较稳定,不易解蔽。在实际工作中,要注意甲醛用量、加入速度和溶液的温度,否则 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 部分被解蔽,使 Zn^{2+} 的测定结果偏高。

c. 先以 EDTA 直接滴定或返滴定测出 M, N 的总量,再加络合掩蔽剂 L, L

与 NY 中的 N 络合:



释放 L, 再以金属离子标准溶液滴定 Y, 测定 N 的含量。

例如, 在有多种金属离子的 EDTA 络合物溶液中, 加入苦杏仁酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$, 从 SnY (或 TiY) 中夺取金属离子, 释放出定量的 EDTA, 然后用标准锌溶液滴定释放出来的 EDTA, 即可求得 Sn^{4+} [或 Ti(IV)] 的含量。

又如当 Al^{3+} , Ti(IV) 共存时, 首先用 EDTA 将其络合, 使生成 AlY 和 TiY 。加入 NH_4F (或 NaF), 则两者的 EDTA 都释放出来, 如此可测得 Al, Ti 总量。另取一份溶液, 加入苦杏仁酸, 则只能释放出 TiY 中的 EDTA, 这样可测得 Ti 量。由 Al, Ti 总量中减去 Ti 量, 即可求得 Al 量。

例 20 溶液中含有 27mg Al^{3+} 和 65.4mg Zn^{2+} , 用 $0.020\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定, 能否选择滴定 Zn^{2+} ? 若加入 $1\text{g NH}_4\text{F}$, 调节溶液的 pH 为 5.5, 以二甲酚橙作指示剂, 用 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 Zn^{2+} , 能否准确滴定? 终点误差为多少 (假定终点总体积为 100 mL)?

$$\begin{aligned}\text{解 化学计量点时 } c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{sp}} &= \frac{0.027\text{g}}{27\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{1\,000\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}}{100\text{mL}} = 0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ c_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{sp}} &= \frac{0.0654\text{g}}{65.4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{1\,000\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}}{100\text{mL}} = 0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \lg(K_{\text{ZnY}}c_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{sp}}) - \lg(K_{\text{AlY}}c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{sp}}) \\ &= (16.5 - 2.0) - (16.3 - 2.0) = 0.2 \ll 5\end{aligned}$$

故不能选择滴定 Zn^{2+} 。

$$\text{加入 } 1\text{g NH}_4\text{F 后, } c_{\text{F}^-}^{\text{sp}} = \frac{1\text{g}}{37\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{1\,000\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}}{100\text{mL}} = 0.27\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}。$$

已知 AlF_6^{3-} 的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_6$ 分别为 6.13, 11.15, 15.00, 17.76, 19.32, 19.84, $\lg\beta_5$ 与 $\lg\beta_6$ 之差值仅为 0.52, 说明要形成 AlF_6^{3-} 时 F^- 的游离浓度要大, 所以先假设 AlF_5^{2-} 为主要形式, 则 $[\text{F}^-]_{\text{sp}} = 0.27 - 5 \times 0.01 = 0.22\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

当 $\text{pH} = 5.5$ 时

$$\alpha_{\text{F(H)}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}}} = 1 + \frac{10^{-5.5}}{10^{-3.18}} \approx 1$$

即不存在酸效应, 故

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Al(F)}} &= 1 + \beta_1[\text{F}] + \beta_2[\text{F}]^2 + \cdots + \beta_6[\text{F}]^6 \\ &= 1 + 10^{6.13} \times 0.22 + 10^{11.15} \times (0.22)^2 + 10^{15.00} \times (0.22)^3 \\ &\quad + 10^{17.76} \times (0.22)^4 + 10^{19.32} \times (0.22)^5 + 10^{19.84} (0.22)^6 \\ &= 1 + 10^{5.46} + 10^{9.83} + 10^{13.03} + 10^{15.13} + 10^{16.03} + 10^{15.89} \\ &= 10^{16.30}\end{aligned}$$

计算表明, AlF_5^{2-} 为主要存在形式。

$$\alpha_{\text{Y(Al)}} = 1 + K_{\text{AlY}} \cdot c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{sp}} / \alpha_{\text{Al(F)}}$$

$$= 1 + 10^{16.3} \times 0.01 / 10^{16.30} = 1.01 \approx 1$$

由此可见, $\lg \alpha_{Y(Al)} \approx 0$, 所以只考虑 EDTA 的酸效应。当 $pH = 5.5$ 时, $\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} = 10^{5.51}$, 则

$$\begin{aligned} \lg K'_{ZnY} &= \lg K'_{ZnY} - \lg \alpha_{Y(H)} \\ &= 16.5 - 5.51 = 11.0 \end{aligned}$$

$$[Zn^{2+}]_{sp} = \sqrt{\frac{c_{Zn^{2+}}^{sp}}{K'_{ZnY}}} = \sqrt{\frac{0.010}{10^{11.0}}} = 10^{-6.50} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pZn_{sp} = 6.50$$

已知二甲酚橙在 $pH = 5.5$ 时, $\lg K'_{ZnIn} = 5.7$

$$\begin{aligned} \Delta pZn - \lg K'_{ZnIn} - pZn_{sp} \\ = 5.7 - 6.50 = -0.8 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{10^{-0.8} - 10^{0.8}}{\sqrt{10^{11.0} \times 10^{-2}}} \times 100\% \\ &= -0.02\% \end{aligned}$$

说明加入 $1g \text{ NH}_4\text{F}$ 完全可以掩蔽 Al^{3+} , 选择滴定 Zn^{2+} 。

例 21 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 和 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ 溶液中的 Zn^{2+} , 加入过量 KI 掩蔽 Cd^{2+} , 终点时 $[I^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试问能否准确滴定 Zn^{2+} ? 若能滴定, 酸度应控制在多大范围内? 已知二甲酚橙与 Cd^{2+} , Zn^{2+} 都能络合显色, 则在 $pH = 5.0$ 时, 能否用二甲酚橙作指示剂选择滴定 Zn^{2+} ? ($pH = 5.0$ 时, $\lg K'_{CdIn} = 4.5$, $\lg K'_{ZnIn} = 4.8$)

解 已知 CdI_4^{2-} 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 为 $2.10, 3.43, 4.49, 5.41$ 。

$$\begin{aligned} \alpha_{Cd(I)} &= 1 + 10^{2.1} \times 1.0 + 10^{3.4} \times 1.0^2 + 10^{4.5} \times 1.0^3 + 10^{5.4} \times 1.0^4 \\ &= 10^{5.5} \end{aligned}$$

$$\lg(K_{ZnY} c_{Cd^{2+}}^{sp}) - \lg \frac{K_{CdY} c_{Cd^{2+}}^{sp}}{\alpha_{Cd(I)}}$$

$$= 16.5 - 2.0 - (16.46 - 2.0 - 5.5) = 5.5 > 5$$

故可准确滴定 Zn^{2+} 。

由于 Cd^{2+} 被掩蔽, 所以酸度范围可按单一 Zn^{2+} 计算, 因此,

$$\text{上限} \quad \lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{ZnY} c_{Zn^{2+}}^{sp} - 5 = 16.5 - 2.0 - 5 = 9.5$$

查附录表 10, $pH = 3.5$ 。

$$\text{下限} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{0.020}} = \sqrt{\frac{10^{-16.92}}{0.020}} = 10^{-7.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 14 - 7.6 = 6.4$$

选择滴定 Zn^{2+} 时, 若 $\Delta pM = 0.2$, $E_t \leq 0.3\%$, 酸度控制在 $pH 3.5 \sim pH 6.4$ 之间都能滴定。

$$\begin{aligned}\text{当 pH} = 5.0 \text{ 时, } \lg K'_{\text{ZnY}} &= \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \frac{K_{\text{CdY}} c_{\text{Cd}^{2+}}^0}{\alpha_{\text{Cd(1)}}} \\ &= 16.5 - (16.5 - 2.0 - 5.5) = 7.5\end{aligned}$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{c_{\text{Zn}^{2+}}^0}{K'_{\text{ZnY}}}} = \sqrt{\frac{0.010}{10^{7.5}}} = 10^{-4.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pZn}_{\text{sp}} = 4.75$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{sp}} = \frac{c_{\text{Cd}^{2+}}^0}{\alpha_{\text{Cd(1)}}} = \frac{0.01}{10^{5.5}} = 10^{-7.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pCd}_{\text{sp}} = 7.5$$

因为 $\Delta \text{pZn} = \lg K'_{\text{ZnIn}} - \text{pZn}_{\text{sp}} = 4.8 - 4.75 = 0.05$, 二甲酚橙作为 Zn^{2+} 的指示剂是合适的。而此时 $[\text{Cd}^{2+}]_{\text{sp}} = 10^{-7.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 远远小于 $\lg K'_{\text{CdIn}}$, 所以不会有 CdIn 的红色出现。

络合滴定中常用的掩蔽剂如下。

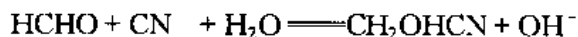
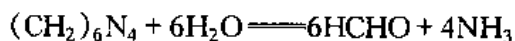
1. 无机掩蔽剂

① 氰化物(KCN)

HCN 是很弱的酸, 故氰化物只有在碱性环境中才具有较强的掩蔽能力。酸度愈高, 掩蔽能力愈弱。在 $\text{pH} > 8$ 时, 氰化物能掩蔽 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} 及铂族金属离子; 在 $\text{pH} \approx 6$ 时, 由于酸效应, Zn^{2+} , Cd^{2+} 的络合物被破坏。

在强碱性溶液中, 加入 H_2O_2 和 KCN 时, Mn^{2+} 被氧化为 Mn(III) , 形成 $[\text{Mn}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O}_2)]^{3-}$ 三元络合物, 可用于掩蔽适量 Mn^{2+} 。

当溶液中含有六亚甲基四胺时, 氰化物不能正常地发挥作用, 因六亚甲基四胺水解后产生甲醛, 对氰化物有解蔽作用。



氰络合物具有较高的稳定性, 利用其选择性的掩蔽与解蔽作用, 可以分别滴定某些金属离子, 具有一定的实用价值。例如下列三组离子, 第一组离子的氰化物非常稳定; 第二组离子的氰化物的稳定性较差, 可被甲醛解蔽; 第三组离子不形成稳定的氰化物。因此, 如果混合溶液由每组中一种离子所组成, 就很容易分别测得其含量。

a. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} 能用氰化物掩蔽;

b. Zn^{2+} , Cd^{2+} 氰化物掩蔽后, 可被甲醛解蔽;

c. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , 稀土不被氰化物掩蔽。

$\text{pH} \approx 10$ 时, 用 KCN 掩蔽 a, b 组离子后, 可用 EDTA 滴定 c 组离子; 再加入甲醛, b 组被解蔽, 从而可以滴定 b 组离子。别外, 不加掩蔽剂, 可测得三组离子的总

量,从而可以由差减法计算出 a 组离子的含量。

由于氟化物剧毒,其废液污染环境,因此需要研究无毒的掩蔽剂来替代它。

② 氟化物(NH_4F 或 NaF)

HF 是中强酸,故溶液酸度不高时,酸度对氟化物掩蔽能力的影响不很大。氟化物与硬酸型阳离子结合很稳定,与 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Th(IV) , 稀土生成微溶性化合物,与 Al^{3+} , Be^{2+} , Sn(IV) , Ti(IV) , Zr(IV) , Hf(IV) 以及 Nb(V) , Ta(V) , W(VI) 等生成稳定的络合物。当溶液中 Al^{3+} , Ti(IV) , Zr(IV) , Sn(IV) , Th(IV) 中的一种离子与其他干扰离子共存在时,先用 EDTA 将它们完全络合,再加入 NH_4F , 由于形成稳定的氟络合物,故 EDTA 络合物完全被破坏,从而释放出相当量的 EDTA,用金属盐类的标准溶液滴定释放出来的 EDTA,即可测得该离子的含量。

2. 有机掩蔽剂

① OO 配位体掩蔽剂

a. 乙酰丙酮 $\text{pH}=5\sim6$ 时,可以掩蔽 Al^{3+} , Fe^{3+} , Be^{2+} , Pd^{2+} , UO_2^{2+} , 部分掩蔽 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Ti(IV) , 然后可用 EDTA 滴定 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} 等。

b. 柠檬酸 用于在近中性溶液中掩蔽 Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sn(IV) , Th(IV) , Ti(IV) , UO_2^{2+} , Zr(IV) , 然后用 EDTA 滴定 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 。

c. 酒石酸 常用于在氨性溶液中掩蔽 Fe^{3+} , Al^{3+} 后,用 EDTA 滴定 Mn^{2+} 。其掩蔽作用与柠檬酸类似。

酒石酸和柠檬酸还常用于防止高价金属离子在碱性溶液中析出水合氧化物沉淀。

d. 草酸 用于在氨性溶液中掩蔽 Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Th(IV) , VO^{2+} 等。

e. 磺基水杨酸 用于在酸性溶液中掩蔽 Al^{3+} , Th(IV) , Zr(IV) 等。

② NN 配位体掩蔽剂

a. 1,10-邻二氮菲 用于在 $\text{pH}=5\sim6$ 时掩蔽 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , 与 Fe^{2+} 形成的螯合物呈深红色,干扰终点的观察。

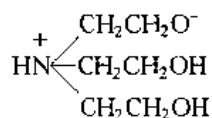
b. 乙二胺及其同系物 其基本结构式是:



$n=0$ 是乙二胺, $n=1$ 是二乙撑三胺, $n=2$ 是三乙撑四胺, $n=3$ 是四乙撑五胺。它们用于在碱性溶液中掩蔽 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 等。

③ ON 配位体掩蔽剂

a. 三乙醇胺 三乙醇胺是无色粘稠状液体,其结构式是:



通常配成 1:3 或 1:4^① 的水溶液使用,不纯的试剂由于含重金属,因而带黄色。

三乙醇胺用于在碱性溶液中掩蔽 Fe^{3+} , Al^{3+} , $\text{Ti}(\text{IV})$, $\text{Sn}(\text{IV})$ 和少量 Mn^{2+} 等。

使用三乙醇胺时,应在酸性溶液中加入,然后再调节至碱性。如果原溶液是碱性,应先酸化后再加入,否则已水解的高价金属离子不易被它掩蔽。

b. 氨羧络合剂 这些试剂本身有时也可作掩蔽剂。例如,在 $\text{pH} \approx 10$ 时,可用 EGTA 掩蔽 Ca^{2+} ,然后用 EDTA 滴定 Mg^{2+} 。

④ 含硫配位体掩蔽剂

这类掩蔽剂可分为 SS, SN, SO 型三种。硫是软碱型的配位体,与软酸型阳离子结合较为稳定,而与硬酸型阳离子不易络合。常见含硫掩蔽剂列于表 3-2 中。

表中所列各试剂的结构式如下:

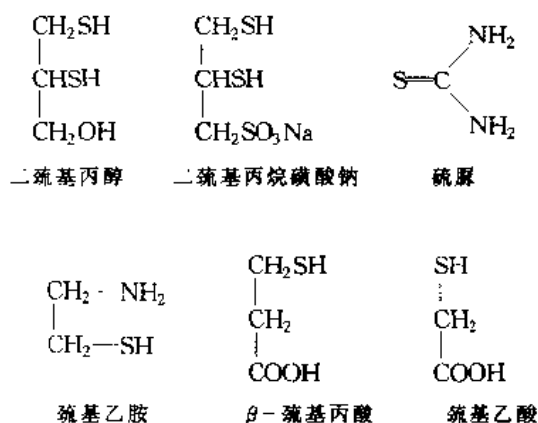


表 3-2 某些含硫掩蔽剂

试 剂	pH	掩 蔽 离 子															
		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd	Hg	Ga	In	Ti	Sn	Pb	Sb	Bi
二巯基丙醇	10	●	●	●	●	●	○	○	○	○				○	○	○	○
二巯基丙烷磺酸钠	10		●	●		●		○	○	○	○	○	●	○	○		○
硫脲	弱酸性					○				○		○					

① 体积比。

续表

试 剂	pH	掩 蔽 离 子															
		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd	Hg	Ga	In	Ti	Sn	Pb	Sb	Bi
巯基乙胺	10			○	○	○		○	○	○							
巯基乙酸	5~6																○
	10	●	●	●	●	○	○	○	○	○		○	○	○	○		○
β -巯基丙酸	5		○						○						○		
	10		○	○		○				○					○		○

说明:○:能掩蔽,●:生成的络合物有深色。

3.7.2 沉淀掩蔽法

于溶液中加入一种沉淀剂,使其中的干扰离子浓度降低,在不分离沉淀的情况下直接进行滴定,这种消除干扰的方法称为沉淀掩蔽法。例如,在强碱溶液中使用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 时,强碱与 Mg^{2+} 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀而不干扰 Ca^{2+} 的滴定,此时 OH^- 就是 Mg^{2+} 的沉淀掩蔽剂。

沉淀掩蔽法不是一种理想的掩蔽方法,它常存在下列缺点:

- 某些沉淀反应进行不完全,掩蔽效率有时不高。
- 发生沉淀反应时,通常伴随共沉淀现象,影响滴定的准确度。当沉淀能吸附金属离子指示剂时,会影响终点观察。
- 某些沉淀颜色很深,或体积庞大,妨碍终点观察。

在络合滴定中,采用沉淀掩蔽法的实例如表 3-3 所示。

表 3-3 沉淀掩蔽法示例

掩 蔽 剂	被掩蔽离子	被滴定离子	pH	指示剂
NH_4F	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 稀土	Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}	10	铬黑 T
NH_4F	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 稀土	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	10	紫脲酸铵
K_2CrO_4	Ba^{2+}	Sr^{2+}	10	MgY + 铬黑 T
Na_2S 或铜试剂	Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 等	Ca^{2+} , Mg^{2+}	10	铬黑 T

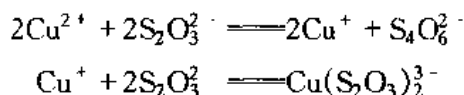
3.7.3 氧化还原掩蔽法

当某种价态的共存离子对滴定有干扰时,利用氧化还原反应改变干扰离子

的价态以消除干扰的方法,称为氧化还原掩蔽法。

例如, $\lg K_{\text{Fe(III)Y}} = 25.1$, $\lg K_{\text{Fe(II)Y}} = 14.33$, 根据这个特性, 在 Fe^{3+} 与一些 $\lg K_{\text{MY}}$ 与其相近的离子如 ZrO^{2+} , Bi^{3+} , Th^{4+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Sn^{4+} , Hg^{2+} 等共存时, 可将溶液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 增大 $\Delta \lg K$ 值, 达到选择滴定上述离子的目的。

有的氧化还原掩蔽剂既有还原性, 又能与干扰离子生成络合物。例如, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 可将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 并与 Cu^+ 络合:



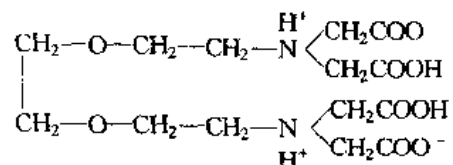
有些离子的高价状态对 EDTA 滴定不发生干扰。例如, Cr^{3+} 对络合滴定有干扰, 但 CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 对滴定没有干扰, 故将 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 后, 就可消除其干扰。

3.7.4 其他滴定剂的应用

氨羧络合剂的种类很多, 除 EDTA 外, 其他许多氨羧络合剂也能与金属离子生成稳定的络合物, 但其稳定性与 EDTA 络合物的稳定性有时差别较大, 故选用这些氨羧络合剂作滴定剂, 有可能提高滴定某些金属离子的选择性。

下面介绍几种滴定剂。

1. EGTA(乙二醇二乙醚二胺四乙酸)

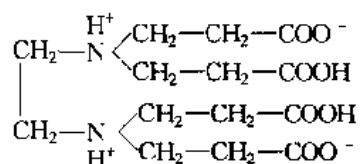


EGTA 和 EDTA 与 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 螯合物的 $\lg K$ 值比较如下:

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$\lg K_{\text{M-EGTA}}$	5.21	10.97	8.50	8.41
$\lg K_{\text{M-EDTA}}$	8.7	10.69	8.73	7.86

可以看出, 如果要在大量 Mg^{2+} 存在下滴定 Ba^{2+} 或 Ca^{2+} , 采用 EDTA 则 Mg^{2+} 的干扰严重, 如用 EGTA, Mg^{2+} 的干扰就较小。

2. EDTP(乙二胺四丙酸)



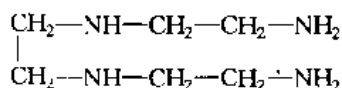
EDTP 与金属离子形成的螯合物,其稳定性较相应的 EDTA 螯合物为差,但 Cu-EDTP 螯合物却有相当高的稳定性:

	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
$\lg K_{\text{M-EDTP}}$	15.4	7.8	6.0	4.7	1.8
$\lg K_{\text{M-EDTA}}$	18.80	16.50	16.46	13.87	8.7

因此,控制一定的 pH,用 EDTP 滴定 Cu^{2+} 时, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} 都不干扰。

3. 三乙撑四胺

三乙撑四胺简称 Trien,是一种不含羧基的多胺类螯合剂:



三乙撑四胺与 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 等生成稳定的络合物,而与 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} 等则不生成稳定的络合物。

三乙撑四胺与 Mn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} 形成的络合物的稳定性,与 EDTA 络合物比较如下:

	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}
$\lg K_{\text{M-Trien}}$	4.9	10.4	14.0
$\lg K_{\text{M-EDTA}}$	13.87	18.04	18.62

有 Mn^{2+} , Pb^{2+} 存在时,如用 EDTA 滴定 Ni^{2+} ,则它们的干扰很大,若改用三乙撑四胺滴定,则 Mn^{2+} 的干扰很小, Pb^{2+} 也容易掩蔽。

3.8 络合滴定方式及其应用

在络合滴定中,采用不同的滴定方式,不仅可以扩大络合滴定的应用范围,而且可以提高络合滴定的选择性。

3.8.1 直接滴定法

直接滴定法是络合滴定中的基本方法。这种方法是将试样处理成溶液后,调节至所需要的酸度,加入必要的其他试剂和指示剂,直接用 EDTA 滴定。

采用直接滴定法时,必须符合下列条件。

a. 被测离子的浓度 c_M 及其 EDTA 络合物的条件稳定常数 K'_{MY} 应满足 $\lg(c_M K'_{MY}) \geq 6$ 的要求,至少应在 5 以上。

b. 络合速度应该很快。

c. 应有变色敏锐的指示剂,且没有封闭现象。

d. 在选用的滴定条件下,被测离子不发生水解和沉淀反应。

金属离子的水解沉淀反应是容易防止的。例如,在 $\text{pH} \approx 10$ 时滴定 Pb^{2+} ,可先在酸性试液中加入酒石酸盐,将 Pb^{2+} 络合,再调节溶液的 pH 为 10 左右,然后进行滴定。这样就防止了 Pb^{2+} 的水解。在这里,酒石酸盐是辅助络合剂。

3.8.2 返滴定法

返滴定法是在试液中先加入已知量过量的 EDTA 标准溶液,用另一种金属盐类的标准溶液滴定过量的 EDTA,根据两种标准溶液的浓度和用量,即可求得被测物质的含量。

返滴定剂所生成的络合物应有足够的稳定性,但不宜超过被测离子络合物的稳定性太多,否则在滴定过程中,返滴定剂会置换出被测离子,引起误差,而且终点不敏锐。

返滴定法主要用于下列情况。

a. 采用直接滴定法时,缺乏符合要求的指示剂,或者被测离子对指示剂有封闭作用。

b. 被测离子与 EDTA 的络合速度很慢。

c. 被测离子发生水解等副反应,影响测定。

例如 Al^{3+} 的滴定,由于存在下列问题,故不宜采用直接滴定法。

a. Al^{3+} 对二甲酚橙等指示剂有封闭作用。

b. Al^{3+} 与 EDTA 络合缓慢,需要加过量 EDTA 并加热煮沸,络合反应才比较完全。

c. 在酸度不高时, Al^{3+} 水解生成一系列多核氢氧基络合物,如 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Al}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_6]^{3+}$ 等,即使将酸度提高至 EDTA 滴定 Al^{3+} 的最高酸度 ($\text{pH} \approx 4.1$),仍不能避免多核络合物的形成。铝的多核络合物与 EDTA 反应缓慢,络合比不恒定,故对滴定不利。

为了避免发生上述问题,可采用返滴定法。为此,可先加入一定量过量的

EDTA 标准溶液,在 $\text{pH} \approx 3.5$ 时,煮沸溶液。由于此时酸度较大 ($\text{pH} < 4.1$),故不致于形成多核氢氧基络合物;又因 EDTA 过量较多,故能使 Al^{3+} 与 EDTA 络合完全。络合完全后,调节溶液 pH 至 $5 \sim 6$ (此时 AlY 稳定,也不会重新水解析出多核络合物),加入二甲酚橙,即可顺利地用 Zn^{2+} 标准溶液进行返滴定。

3.8.3 置换滴定法

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

1. 置换出金属离子

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



例如, Ag^+ 与 EDTA 的络合物不稳定,不能用 EDTA 直接滴定,但将 Ag^+ 加入到 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 溶液中,则



在 $\text{pH} = 10$ 的氨性溶液中,以紫脲酸铵作指示剂,用 EDTA 滴定置换出来的 Ni^{2+} ,即可求得 Ag^+ 的含量。

2. 置换出 EDTA

将被测离子 M 与干扰离子全部用 EDTA 络合,加入选择性高的络合剂 L 以夺取 M ,并释放出 EDTA:

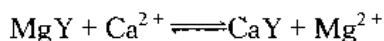


反应后,释放出与 M 等物质的量的 EDTA,用金属盐类标准溶液滴定释放出来的 EDTA,即可测得 M 的含量。

例如,测定锡合金中的 Sn 时,可于试液中加入过量的 EDTA,将可能存在的 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} 等与 $\text{Sn}(\text{IV})$ 一起络合。用 Zn^{2+} 标准溶液滴定,络合过量的 EDTA。加入 NH_4F ,选择性地将 SnY 中的 EDTA 释放出来,再用 Zn^{2+} 标准溶液滴定释放出来的 EDTA,即可求得 $\text{Sn}(\text{IV})$ 的含量。

置换滴定法是提高络合滴定选择性的途径之一。

此外,利用置换滴定法的原理,可以改善指示剂指示滴定终点的敏锐性。例如,铬黑 T 与 Mg^{2+} 显色很灵敏,但与 Ca^{2+} 显色的灵敏度较差,为此,在 $\text{pH} = 10$ 的溶液中用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 时,常于溶液中先加入少量 MgY ,此时发生下列置换反应:



置换出来的 Mg^{2+} 与铬黑 T 显很深的红色。滴定时, EDTA 先与 Ca^{2+} 络合, 当达到滴定终点时, EDTA 夺取 Mg -铬黑 T 络合物中的 Mg^{2+} , 形成 MgY , 游离出指示剂, 显蓝色, 颜色变化很明显。在这里, 滴定前加入的 MgY 和最后生成的 MgY 的物质的量是相等的, 故加入的 MgY 不影响滴定结果。

用 CuY -PAN 作指示剂时, 也是利用置换滴定法的原理。

3.8.4 间接滴定法

有些金属离子和非金属离子不与 EDTA 络合或生成的络合物不稳定, 这时可以采用间接滴定法。例如钠的测定, 将 Na^+ 沉淀为醋酸铀酰锌钠 $\text{NaAc} \cdot \text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分出沉淀, 洗净并将它溶解, 然后用 EDTA 滴定 Zn^{2+} , 从而求得试样中 Na^+ 的含量。

间接滴定法手续较繁, 引入误差的机会也较多, 故不是一种理想的方法。

3.8.5 络合滴定结果的计算

由于 EDTA 通常与各种价态的金属离子以 1:1 络合, 因此结果的计算比较简单, 如以被测物的质量分数表示:

$$w = \frac{cVM}{m_s} \times 100\%$$

式中 c 和 V 分别为 EDTA 的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和滴定时用去 EDTA 的体积, 代入数值计算时, 应注意将体积化为升 (L), M 为被测物质的摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), m_s 为试样的质量 (g)。

思 考 题

1. 根据金属离子形成络合物的性质, 说明下列络合物中哪些是有色的? 哪些是无色的? Cu^{2+} -乙二胺, Zn^{2+} -乙二胺, TiOY^{2-} , TiY^- , FeY^{2-} , FeY^- 。
2. H_2O_2 能与 TiOY 形成三元络合物 $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)\text{Y}$, 试问它使 TiOY 的条件稳定常数加大了还是减少了? 为什么?
3. Hg^{2+} 既能与 EDTA 生成 HgY^{2-} , 还能与 NH_3 , OH^- 继续生成 $\text{Hg}(\text{NH}_3)\text{Y}^{2-}$ 和 $\text{Hg}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$ 。若在 $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液中, 用 EDTA 滴定 Hg^{2+} , 增大缓冲剂的总浓度 (即增大 $c_{\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3}$), 此时 $\lg K'_{\text{HgY}}$ 值是增大还是减少? 滴定的突跃范围是增大还是减小? 试简要说明其原因。
4. 高价金属离子一般较低价金属离子的 EDTA 络合物更为稳定。但对于 $\text{Ti}(\text{IV})$ 和 $\text{Ti}(\text{III})$ 来说, $K_{\text{Ti}(\text{III})\text{Y}} > K_{\text{Ti}(\text{IV})\text{Y}}$, 试简要说明其理由。
5. $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 约在 $\text{pH} \approx 6.4$ 开始沉淀, 若有以下两种情况:

- a. 在 pH 4~5 时,加入等物质的量的 EDTA 后再调至 pH≈10;
- b. 在 pH≈10 的氨性缓冲溶液中,用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 至终点。
当两者体积相同时,试问哪种情况的 $\lg K'_{ZnY}$ 大?为什么?
6. 在 pH≈10 的氨性缓冲液中,用 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} Cu^{2+}$ 和 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} Mg^{2+}$ 的混合溶液,以铜离子选择电极指示终点。实验结果表明,若终点时游离氨的浓度控制在 $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时,出现两个电位突跃;若终点时游离氨的浓度在 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,只有一个电位突跃。试简要说明其原因。
7. Ca^{2+} 与 PAN 不显色,但在 pH 10~12 时,加入适量的 CuY,却可用 PAN 作滴定 Ca^{2+} 的指示剂。简述其原理。
8. KB 指示剂为酸性铬蓝 K 与萘酚绿 B 混合而成的指示剂,其中萘酚绿 B 起什么作用?
9. 用 NaOH 标准溶液滴定 $FeCl_3$ 溶液中的游离 HCl 时, Fe^{3+} 将引起怎样的干扰? 加入下列哪一种化合物可消除其干扰?
EDTA, Ca-EDTA, 柠檬酸三钠, 三乙醇胺。
10. 用 EDTA 滴定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 时,可用三乙醇胺、KCN 掩蔽 Fe^{3+} , 但抗坏血酸或盐酸羟胺则不能掩蔽 Fe^{3+} 。而在 pH≈1 左右滴定 Bi^{3+} 时,恰恰相反,抗坏血酸或盐酸羟胺可掩蔽 Fe^{3+} , 而三乙醇胺、KCN 则不能掩蔽 Fe^{3+} , 且 KCN 严禁在 pH<6 的溶液中使用。试简要说明原因。
11. 由附表 13 可知, $K'_{Fe(III)Y}$ 在 pH 较大时,仍具有较大的数值,若 $c_{Fe(III)} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 pH=6.0 时, $\lg K'_{Fe(III)Y} = 14.6$, 完全可以准确滴定,但实际上并不在此条件下进行,为什么?
12. 在 pH=5~6 时,以二甲酚橙作指示剂,用 EDTA 测定黄铜(锌铜合金)中锌的质量分数,现有以下几种方法标定 EDTA 溶液的浓度。
a. 以氧化锌作基准物质,在 pH=10.0 的氨性缓冲溶液中,以铬黑 T 作指示剂,标定 EDTA 溶液;
b. 以碳酸钙作基准物质,在 pH=12.0 时,以 KB 指示剂指示终点,标定 EDTA 溶液;
c. 以氧化锌作基准物质,在 pH=6.0 时,以二甲酚橙作指示剂,标定 EDTA 溶液。
试问,用上述哪一种方法标定 EDTA 溶液的浓度最合适? 试简要说明其理由。
13. 配制试样溶液所用的蒸馏水中含有少量的 Ca^{2+} , 若在 pH=5.5 测定 Zn^{2+} 和在 pH=10.0 氨性缓冲溶液中测定 Zn^{2+} , 所消耗 EDTA 溶液的体积是否相同? 在何种情况下产生的误差大?
14. 试拟定一个测定工业产品 Na_2CaY 中 Ca 和 EDTA 质量分数的络合滴定方案。
15. 以 HCl 溶解水泥试样后,制成一定量试样溶液。试拟定一个以 EDTA 测定此试样溶液中 Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 含量的滴定方案。

习 题

1. 从不同资料上查得 $Cu(II)$ 络合物的常数如下。

Cu-柠檬酸 $K_{不稳} = 6.3 \times 10^{-15}$

Cu-乙酰丙酮 $\beta_1 = 1.86 \times 10^8$ $\beta_2 = 2.19 \times 10^{10}$

Cu-乙二胺	逐级稳定常数为: $K_1 = 4.7 \times 10^{10}, K_2 = 2.1 \times 10^9$
Cu-磺基水杨酸	$\lg \beta_2 = 16.45$
Cu-酒石酸	$\lg K_1 = 3.2, \lg K_2 = 1.9, \lg K_3 = -0.33$ $\lg K_4 = 1.73$
Cu-EDTA	$\lg K_{\text{稳}} = 18.80$
Cu-EDTP	$pK_{\text{不稳}} = 15.4$

试按总稳定常数($\lg K_{\text{稳}}$)从大到小,把它们排列起来。

(乙二胺>EDTA>磺基水杨酸>乙腈丙酮>EDTP>柠檬酸>酒石酸)

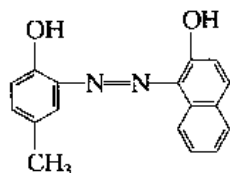
2. 在 $\text{pH}=9.26$ 的氨性缓冲液中,除氨络合物外的缓冲剂总浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,游离 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算 Cu^{2+} 的 α_{Cu} 。已知 $\text{Cu}(\text{II})-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 络合物的 $\lg \beta_1 = 4.5$, $\lg \beta_2 = 8.9$; $\text{Cu}(\text{II})-\text{OH}^-$ 络合物的 $\lg \beta_1 = 6.0$ 。

(2.3×10^9 或 $10^{9.36}$)

3. 铬黑 T (EBT) 是一种有机弱酸,它的 $\lg K_1^{\text{H}} = 11.6$, $\lg K_2^{\text{H}} = 6.3$, $\text{Mg}-\text{EBT}$ 的 $\lg K_{\text{MgIn}} = 7.0$, 计算在 $\text{pH}=10.0$ 时的 $\lg K'_{\text{MgIn}}$ 值。

(5.4)

4. 钙指示剂 (Calmagite) 的结构式为



, 但它的逐级质子化

常数只有两个, $\lg K_1^{\text{H}} = 12.4$, $\lg K_2^{\text{H}} = 8.1$,

a. 简述没有 K_3^{H} 的原因;

b. 已知 $\lg K_{\text{CaIn}} = 6.1$, 计算在 $\text{pH}=12.0$ 时的 $\lg K'_{\text{CaIn}}$ 值。

(5.6)

5. 已知 $\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 为 2.0, 5.0, 7.0, 10.0, $\text{M}(\text{OH})_4^{2-}$ 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 为 4.0, 8.0, 14.0, 15.0。在浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 M^{2+} 溶液中,滴加氨水至溶液中的游离 NH_3 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=9.0$ 。试问溶液中的主要存在形式是哪一种? 浓度为多大? 若将 M^{2+} 离子溶液用 NaOH 和氨水调节至 $\text{pH} \approx 13.0$ 且游离氨浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则上述溶液中的主要存在形式是什么? 浓度又为多少?

[$\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $8.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{M}(\text{OH})_4^{2-}$, $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

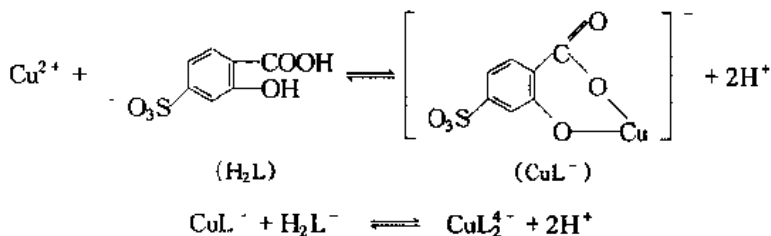
6. 实验测得 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2^+$ 溶液中的乙二胺游离浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算溶液中 $c_{\text{乙二胺}}$ 和 $\delta_{\text{Ag}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)^+}$ 。 Ag^+ 与乙二胺络合物的 $\lg \beta_1 = 4.7$, $\lg \beta_2 = 7.7$ 。

($0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.091)

7. 在 $\text{pH}=6.0$ 的溶液中,含有 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 和 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$, 游离酒石酸根 (Tart) 浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入等体积的 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$, 计算 $\lg K'_{\text{CdY}}$ 和 $\lg K'_{\text{ZnY}}$ 值。已知 $\text{Cd}^{2+}-\text{Tart}$ 的 $\lg \beta_1 = 2.8$, $\text{Zn}^{2+}-\text{Tart}$ 的 $\lg \beta_1 = 2.4$, $\lg \beta_2 = 8.32$, 酒石酸在 $\text{pH}=6.0$ 时的酸效应可忽略不计。

8. 应用 Bjerrum 半值点法测定 Cu^{2+} - 5-磺基水杨酸络合物的稳定常数。

酸碱滴定准确滴定判别式和分别滴定判别式判别,以 NaOH 滴定只能准确滴定磺酸基和羧基,且只有一个 pH 突跃。当在 5-磺基水杨酸溶液中加入适量的 Cu^{2+} ,随着 NaOH 溶液滴加增大,溶液 pH 的增大,发生



当 K_{CuL} 和 K_{CuL_2} 都较大, 且 $K_{\text{CuL}}/K_{\text{CuL}_2} \geq 10^{2.8}$ (若比 $10^{2.8}$ 小一些时也可测定, 但误差稍大) 时, 可认为平均配位位数 $\bar{n} = 0.50$ 时, $\lg K_{\text{CuL}} = p[\text{L}]$; $\bar{n} = 1.50$ 时 $\lg K_{\text{CuL}_2} = p[\text{L}]$ 。

现有甲、乙两溶液各 50.00 mL。甲溶液中含有 5.00 mL 0.100 0 mol·L⁻¹ 5-磺基水杨酸、20.00 mL 0.20 mol·L⁻¹ NaClO₄ 及水；乙溶液中含有 5.00 mL 0.100 0 mol·L⁻¹ 5-磺基水杨酸、20.00 mL 0.20 mol·L⁻¹ NaClO₄、10.00 mL 0.010 00 mol·L⁻¹ CuSO₄ 及水。

当用 $0.100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液分别滴定甲、乙溶液至 $\text{pH}=4.30$ 时,甲溶液消耗 NaOH 溶液 9.77 mL ,乙溶液消耗 10.27 mL 。当滴到 $\text{pH} 6.60$ 时,甲溶液消耗 10.05 mL ,乙溶液消耗 11.55 mL 。试问

a. 乙溶液被滴到 pH4.30 和 6.60 时, 所形成的 Cu^{2+} - 5-磺基水杨酸络合物的平均配位体数各为多少?

b. 乙溶液在 pH 4.30 时, Cu^{2+} - 5-磺基水杨酸络合物的 $K'_{\text{稳}}$ 为多大?

c. 计算 Cu^{2+} - 5-磺基水杨酸的 K_{CuL} 和 K_{CuL_2} 值。

$$(0.50, 1.50; 1.3 \times 10^2; 10^{9.4}, 10^{6.9})$$

9. 浓度均为 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} , Cd^{2+} 混合溶液, 加入过量 KI, 使终点时游离 I^{-} 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $\text{pH}=5.0$ 时, 以二甲酚橙作指示剂, 用等浓度的 EDTA 滴定其中的 Zn^{2+} , 计算终点误差。

(-0.22%)

10. 欲要求 $E_i \leq \pm 0.2\%$, 实验检测终点时, $\Delta pM = 0.38$, 用 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定等浓度的 Bi^{3+} , 最低允许的 pH 为多少? 若检测终点时, $\Delta pM = 1.0$, 则最低允许的 pH 又为多少?

(0.64, 0.90)

11. 用返滴定法测定铝时,首先在 $\text{pH} \approx 3.5$ 左右加入过量的 EDTA 溶液,使 Al^{3+} 络合。试用计算方法说明选择此 pH 的理由,假定 Al^{3+} 的浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

12. 浓度均为 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} , Hg^{2+} 混合溶液, 欲在 $\text{pH} = 6.0$ 时, 用等浓度的

EDTA滴定其中的 Cd^{2+} , 试问:

a. 用 KI 掩蔽其中的 Hg^{2+} , 使终点时 I^- 的游离浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 能否完全掩蔽? $\lg K'_{\text{CdY}}$ 为多大?

b. 已知二甲酚橙与 Cd^{2+} , Hg^{2+} 都显色, 在 $\text{pH}=6.0$ 时, $\lg K'_{\text{CdIn}}=5.5$, $\lg K'_{\text{HgIn}}=9.0$, 能否用二甲酚橙作 Cd^{2+} 的指示剂?

c. 滴定 Cd^{2+} 时若用二甲酚橙作指示剂, 终点误差为多大?

d. 若终点时, I^- 游离浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 按第三种方式进行, 终点误差又为多大?

1a. $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{sp}}=10^{-24.03} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可以完全掩蔽; 11.81;

b. $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{sp}} \ll 10^{-9.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Hg^{2+} 不会与二甲酚橙显色, 能作 Cd^{2+} 的指示剂;

c. $E_t = -0.032\%$;

d. $E_t = +1.0\%$;

13. 在 $\text{pH}=5.0$ 的缓冲溶液中, 用 $0.0020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.0020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$, 以二甲酚橙作指示剂, 在下述情况下, 终点误差各是多少?

a. 使用 $\text{HAc} \cdot \text{NaAc}$ 缓冲溶液, 终点时, 缓冲剂总浓度为 $0.31 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

b. 使用六亚甲基四胺缓冲溶液(不与 Pb^{2+} 络合)。已知: $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的 $\beta_1=10^{1.9}$, $\beta_2=10^{3.8}$, $\text{pH}=5.0$ 时, $\lg K'_{\text{PbIn}}=7.0$, HAc 的 $K_a=10^{-4.74}$ 。

(0.25%; -0.007%)

14. 在 $\text{pH}=10.00$ 的氨性缓冲溶液中含有 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, 若以 PAN 作指示剂, 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴至终点, 计算终点误差。(终点时, 游离氨为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pCu}_{\text{sp}}=13.8$)

(-0.34%)

15. 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定浓度 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ La}^{3+}$ 和 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$ 混合溶液中的 La^{3+} , 设 $\Delta \text{pLa}'=0.2 \text{ pM}$ 单位, 欲要求 $E_t \leq 0.3\%$ 时, 则适宜酸度范围是多少? 若指示剂不与 Mg^{2+} 显色, 则适宜酸度范围又为多少? 若以二甲酚橙作指示剂, $\alpha_{\text{Y(H)}}=0.1 \alpha_{\text{Y(Mg)}}$ 时, 滴定 La^{3+} 的终点误差为多少? 已知 $\lg K'_{\text{LaIn}}$ 在 $\text{pH}=4.5, 5.0, 5.5, 6.0$ 时分别为 4.0, 4.5, 5.0, 5.6, 且 Mg^{2+} 与二甲酚橙不显色; $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}}=10^{-18.8}$ 。

($\text{pH} 4.0 \sim 5.2, \text{pH} 4.0 \sim 8.3, -0.2\%$)

16. 溶液中含有 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Th(IV) , La^{3+} , 用 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定, 试设计以二甲酚橙作指示剂的测定方法。已知 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 的 $K_{\text{sp}}=10^{-44.89}$, $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}}=10^{-18.8}$, 二甲酚橙与 La^{3+} 及 Th(IV) 的 $\lg K'_{\text{MIn}}$ 如下:

pH	1.0	2.0	2.5	3.0	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
$\lg K'_{\text{LaIn}}$	不显色					4.0	4.5	5.0	5.5
$\lg K'_{\text{ThIn}}$	3.6	4.9		6.3					

17. 利用掩蔽剂定性设计在 $\text{pH}=5 \sim 6$ 时测定 Zn^{2+} , Ti(III) , Al^{3+} 混合溶液中各组分浓度的方法(以二甲酚橙作指示剂)。

18. 测定水泥中 Al^{3+} 时, 因为含有 Fe^{3+} , 所以先在 $\text{pH}=3.5$ 条件下加入过量 EDTA, 加热煮沸, 再以 PAN 为指示剂, 用硫酸铜标准溶液返滴定过量的 EDTA。然后调节 $\text{pH}=4.5$,

加入 NH_4F , 继续用硫酸铜标准溶液滴至终点。若终点时, $[\text{F}^-]$ 为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CuY}]$ 为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。计算 FeY 有百分之几转化为 FeF_3 ? 若 $[\text{CuY}]$ 为 $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, FeY 又有百分之几转化为 FeF_3 ? 试问用此法测 Al^{3+} 时要注意什么问题? ($\text{pH}=4.5$ 时, $\lg K'_{\text{CuH}}=8.3$)
(0.29%, 0.029%)

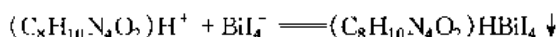
19. 测定铅锡合金中 Pb , Sn 含量时, 称取试样 0.2000 g , 用 HCl 溶解后, 准确加入 $50.00 \text{ mL } 0.03000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA, 50 mL 水, 加热煮沸 2 min , 冷后, 用六亚甲基四胺将溶液调至 $\text{pH}=5.5$, 加入少量 $1,10\text{-}$ 邻二氮菲, 以二甲酚橙作指示剂, 用 $0.03000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 标准溶液滴定, 用去 3.00 mL 。然后加入足量 NH_4F , 加热至 40°C 左右, 再用上述 Pb^{2+} 标准溶液滴定, 用去 35.00 mL 。计算试样中 Pb 和 Sn 的质量分数。

(37.30%, 62.32%)

20. 测定锆英石中 ZrO_2 , Fe_2O_3 含量时, 称取 1.000 g 试样, 以适当的熔样方法制成 200.0 mL 试样溶液。移取 50.00 mL 试液, 调至 $\text{pH}=0.8$, 加入盐酸羟胺还原 Fe^{3+} , 以二甲酚橙为指示剂, 用 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定, 用去 10.00 mL 。加入浓硝酸, 加热, 使 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 将溶液调至 $\text{pH}=1.5$, 以磺基水杨酸作指示剂, 用上述 EDTA 溶液滴定, 用去 20.00 mL 。计算试样中 ZrO_2 和 Fe_2O_3 的质量分数。

(0.49%, 0.64%)

21. 某退热止痛剂为咖啡因、盐酸喹啉和安替比林的混合物, 为测定其中咖啡因的含量, 称取试样 0.5000 g , 移入 50 mL 容量瓶中, 加入 30 mL 水、 $10 \text{ mL } 0.35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四碘合汞酸钾溶液和 1 mL 浓盐酸, 此时喹啉和安替比林与四碘合汞酸根生成沉淀, 以水稀至刻度, 摇匀。将试液干过滤, 移取 20.00 mL 滤液于干燥的锥形瓶中, 准确加入 $5.00 \text{ mL } 0.3000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KBiI}_4$ 溶液, 此时质子化的咖啡因与 BiI_4^- 反应:



干过滤, 取 10.00 mL 滤液, 在 $\text{pH } 3\sim 4$ 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲液中, 以 $0.0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴至 BiI_4^- 的黄色消失为终点, 用去 6.00 mL EDTA 溶液。计算试样中咖啡因 ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$) 的质量分数。

(72.82%)

第4章

氧化还原滴定法

氧化还原滴定法是以氧化还原反应为基础的滴定分析法。它的应用十分广泛,可用的滴定剂很多,能够运用直接或间接滴定法测定许多无机物和有机物。但是,氧化还原反应的机理比较复杂,有些反应常常伴有副反应的发生,因而没有确定的计量关系,另有一些反应从理论上判断可以进行,但反应速率十分缓慢,必须加速反应才能用于滴定。为此,在氧化还原滴定中,反应条件的控制是十分重要的。

4.1 氧化还原平衡

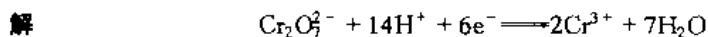
4.1.1 概述

氧化还原电对常粗略地分为可逆的与不可逆的两大类。在氧化还原反应的任一瞬间,可逆电对(如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, I_2/I^- 等)都能迅速地建立起氧化还原平衡,其电势基本符合能斯特公式计算出的理论电势。不可逆电对(如 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 等)则相反,它不能在氧化还原反应的任一瞬间立即建立起真正的平衡,实际电势与理论电势相差较大。以能斯特公式计算所得的结果,仅能作初步判断。

在处理氧化还原平衡时,还应注意到电对有对称和不对称的区别。在对称的电对中,氧化态与还原态的系数相同,如 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 等。在不对称的电对中,氧化态与还原态的系数不同,如 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 等。当涉及到有不对

称电对的有关计算时,情况稍复杂一些,计算时应注意。

例 1 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,加入固体亚铁盐使其还原。设此时溶液的 $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡电势 $E = 1.17 \text{ V}$, 求 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的转化率。



根据物料平衡原理,得到

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{1}{2}[\text{Cr}^{3+}] = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

根据能斯特公式,得到

$$E = E^\ominus + \frac{0.059}{6} \text{ V} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad \text{①}$$

$$1.17 \text{ V} = 1.33 \text{ V} + \frac{0.059}{6} \text{ V} \lg 10^{-14} + \frac{0.059}{6} \text{ V} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{(0.200 - 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])^2}$$

可求得:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2.30 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{转化率} = \frac{0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 2.30 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 99.8\%$$

4.1.2 条件电势

为了简化计算,例 1 中忽略了溶液中离子强度的影响。但在实际工作中,这种影响往往是不容忽略的。此外,当溶液组分改变时,电对的氧化态和还原态的存在形式也随之改变,从而引起电势的变化。在这种情况下,即使是可逆的氧化还原电对,其计算结果与实际结果仍会相差较大。例如,计算 HCl 溶液中 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 体系的电势时,由能斯特公式得到^①

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus + 0.059 \text{ V} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= E^\ominus + 0.059 \text{ V} \lg \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}]}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}]} \end{aligned} \quad (1)$$

但是,在 HCl 溶液中,除了 Fe^{3+} , Fe^{2+} 外,还存在有 FeOH^{2+} , FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeCl^+ , FeCl_2 , ...。此时

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe(III)}}} \quad (2)$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe(II)}}} \quad (3)$$

① 本书在使用能斯特公式计算时,均略去了浓度项中的标准浓度。

$\alpha_{\text{Fe(III)}}$ 和 $\alpha_{\text{Fe(II)}}$ 分别是 HCl 溶液中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的副反应系数。

将(2),(3)式代入(1)式中,得到

$$E = E^{\ominus} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \alpha_{\text{Fe(II)}} \cdot c_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Fe(III)}} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (4)$$

当溶液的离子强度很大时, γ 值不易求得; 当副反应很多时, 求 α 值也很麻烦。因此, 如果要用(4)式来计算 HCl 溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势, 那将是十分复杂的。在分析化学中, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的总浓度 $c_{\text{Fe}^{3+}}$ 和 $c_{\text{Fe}^{2+}}$ 是容易知道的, 如果将其他不易得到的数据合并入常数中, 计算就简化了。为此, 将(4)式改写为

$$E = E^{\ominus} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \alpha_{\text{Fe(II)}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Fe(III)}}} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

当电对的氧化态和还原态的分析浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可得到

$$E = E^{\ominus} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \alpha_{\text{Fe(II)}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Fe(III)}}} = E^{\ominus'} \quad (4-1)$$

$E^{\ominus'}$ 称为条件电势。它是在特定条件下, 氧化态与还原态的分析浓度都为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的实际电势。 $E^{\ominus'}$ 与 E^{\ominus} 的关系就如同条件稳定常数 K' 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果, 用它来处理问题, 既简便又与实际情况相符。但目前缺乏各种条件下的条件电势, 因而实际应用有限。

附录表 16 中列出部分氧化还原电对在不同介质中的条件电势, 均为实验测得值。当缺乏相同条件下的条件电势时, 可采用条件相近的条件电势数据。例如, 未查到 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电势, 可用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中该电对的条件电势 (0.68 V) 代替。若采用标准电势 (0.77 V), 误差更大。

本书在处理氧化还原反应的电势计算时, 尽量采用条件电势, 对于没有相应条件电势数据的氧化还原电对, 则采用标准电势。

例 2 计算 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中 $c_{\text{Ce}^{4+}} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Ce}^{3+}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电势。

解 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 介质中, $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus} = 1.28 \text{ V}$ 。

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}}} \\ &= 1.28 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \lg \frac{1.00 \times 10^{-2}}{1.00 \times 10^{-3}} \\ &= 1.34 \text{ V} \end{aligned}$$

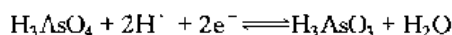
例3 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\ominus} = 1.00 \text{ V}$ 。计算用固体亚铁盐将 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液还原至一半时的电势。

解 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 还原至一半时, $c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Cr}^{3+}} = 2 \times 0.100 - c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\ominus} + \frac{0.059}{6} \text{ V} \lg \frac{c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{c_{\text{Cr}^{3+}}^2} \\ &= 1.00 \text{ V} + \frac{0.059}{6} \text{ V} \lg \frac{0.0500}{0.0100} \\ &= 1.01 \text{ V} \end{aligned}$$

例4 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中 As(V)/As(III) 电对的条件电势。(忽略离子强度的影响, 已知 $E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^{\ominus} = 0.559 \text{ V}$)

解 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, As(V)/As(III) 电对的反应为



在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, As(V) 主要以 H_3AsO_4 形式存在, As(III) 主要以 H_3AsO_3 形式存在, 忽略离子强度的影响则有

$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \text{ V} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} \\ &= E^{\ominus} + 0.059 \text{ V} \lg [\text{H}^+] + \frac{0.059}{2} \text{ V} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} \end{aligned}$$

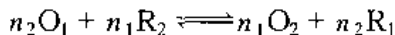
当 $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{H}_3\text{AsO}_3] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $E = E^{\ominus}$, 故

$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= 0.559 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \lg [\text{H}^+] \\ &= 0.500 \text{ V} \end{aligned}$$

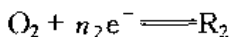
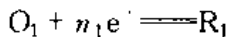
4.1.3 氧化还原平衡常数

氧化还原反应进行的程度, 由反应的平衡常数来衡量。氧化还原反应的平衡常数, 可以用有关电对的标准电势或条件电势求得。

例如, 下列氧化还原反应



有关电对反应为



设两电对电子转移数 n_1 与 n_2 的最小公倍数为 n 。由于

$$E_1 = E_1^\ominus + \frac{0.059}{n_1} V \lg \frac{a_{O_1}}{a_{R_1}}$$

$$E_2 = E_2^\ominus + \frac{0.059}{n_2} V \lg \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}}$$

且在反应达到平衡时,两电对电势相等,故有

$$E_1^\ominus + \frac{0.059}{n_1} V \lg \frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} = E_2^\ominus + \frac{0.059}{n_2} V \lg \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}}$$

整理后得:

$$\lg \frac{a_{R_1}^{n_2} a_{O_2}^{n_1}}{a_{O_1}^{n_2} a_{R_2}^{n_1}} = \lg K = \frac{(E_1^\ominus - E_2^\ominus) n}{0.059 V} \quad (4-2)$$

式中 K 即为反应平衡常数, n 是反应中电子转移数 n_1 与 n_2 的最小公倍数。上式表明,氧化还原反应的平衡常数与两电对的标准电极电势及电子转移数有关。若考虑溶液中各种副反应的影响,则以相应的条件电势代入上式中,所得平衡常数即为条件平衡常数,相应的活度也应以总浓度代替。即

$$\lg \frac{c_{R_1}^{n_2} c_{O_2}^{n_1}}{c_{O_1}^{n_2} c_{R_2}^{n_1}} = \lg K' = \frac{(E_1^{\ominus'} - E_2^{\ominus'}) n}{0.059 V} \quad (4-2a)$$

例5 根据标准电极电势计算下列反应的平衡常数: $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

解 已知 $E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\ominus = 1.20 \text{ V}$, $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.535 \text{ V}$ 。

反应中两电对电子转移数的最小公倍数 $n = 5$ 。

故

$$\lg K = \frac{(1.20 \text{ V} - 0.535 \text{ V}) \times 5}{0.059 \text{ V}} = 56.4$$

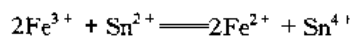
$$K = 2.5 \times 10^{56}$$

4.1.4 化学计量点时反应进行的程度

到达化学计量点时,反应进行的程度可由氧化形与还原形浓度的比值来表示,该比值根据平衡常数求得。

例6 计算在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 介质中, Fe^{3+} 与 Sn^{2+} 反应的平衡常数及化学计量点时反应进行的程度。

解 反应为



已知 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.68 \text{ V}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\ominus = 0.14 \text{ V}$ 。两电对电子转移数 $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, 故 $n = 2$

由式(4-2a)

$$\begin{aligned} \lg K' &= \frac{(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\ominus) n}{0.059 \text{ V}} \\ &= \frac{(0.68 - 0.14) \text{ V} \times 2}{0.059 \text{ V}} \end{aligned}$$

$$= 18.30$$

$$K' = 2.0 \times 10^{18}$$

$$K' = \frac{(c_{\text{Fe}^{2+}})^2 c_{\text{Sn}^{4+}}}{(c_{\text{Fe}^{3+}})^2 c_{\text{Sn}^{2+}}} = \frac{(c_{\text{Fe}^{2+}})^3}{(c_{\text{Fe}^{3+}})^3} = 2.0 \times 10^{18}$$

$$\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} = 1.3 \times 10^6$$

溶液中的 Fe^{3+} 有 99.999 9% 被还原至 Fe^{2+} , 所以反应是很完全的。

例 7 对于下列反应:



$n_1 = n_2 = 1$ 。要使化学计量点时反应的完全程度达 99.9% 以上, 问 $\lg K$ 至少应为多少?

($E_1^\ominus - E_2^\ominus$) 又至少应为多少? 若 $n_1 = n_2 = 2$, 情况又如何?

解 要使反应程度达 99.9% 以上, 即要求:

$$\frac{a_{\text{R}_1}}{a_{\text{O}_1}} \geq 10^3 \quad \frac{a_{\text{O}_2}}{a_{\text{R}_2}} \geq 10^3$$

故

$$\lg K = \lg \frac{a_{\text{R}_1} a_{\text{O}_2}}{a_{\text{O}_1} a_{\text{R}_2}} \geq 6$$

$$E_1^\ominus - E_2^\ominus = \frac{0.059}{n} \text{V} \lg K \geq 0.059 \text{V} \times 6 = 0.35 \text{V}$$

若 $n_1 = n_2 = 2$, 要求反应完全程度达 99.9% 以上, 对 $\lg K$ 的要求不变, 为

$$\lg K \geq 6$$

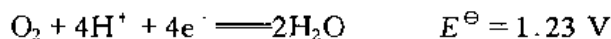
故

$$E_1^\ominus - E_2^\ominus = \frac{0.059}{n} \text{V} \lg K \geq \frac{0.059 \text{V} \times 6}{2} = 0.18 \text{V}$$

4.1.5 影响反应速率的因素

在氧化还原反应中, 根据氧化还原电对的标准电势或条件电势, 可以判断反应进行的方向和程度。但这只能表明反应进行的可能性, 并不能指出反应进行的速率。

例如, 水溶液中的溶解氧:



标准电势较高, 应该很容易氧化一些强还原剂, 如



又如强氧化剂:



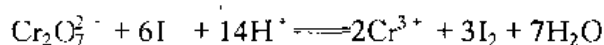
从标准电势来看, 它应该氧化水产生 O_2 , 但实际上 Ce^{4+} 与 Sn^{2+} 均能存在于水溶

液中,说明它们与水分子之间反应速率太慢,因而可以认为没有发生氧化还原反应。反应速率缓慢的原因是由于电子在氧化剂和还原剂之间转移时,受到了来自溶剂分子、各种配位体及静电排斥等各方面的阻力。此外,由于价态改变而引起的电子层结构、化学键及组成的变化也会阻碍电子的转移。如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原为 Cr^{3+} 及 MnO_4^- 被还原为 Mn^{2+} , 由带负电荷的含氧酸根转变为带正电荷的水合离子,结构发生了很大的改变,导致反应速率缓慢。

影响氧化还原反应速率的因素,除了参加反应的氧化还原电对本身的性质外,还有反应时外界的条件,如反应物浓度、温度、催化剂等。

1. 反应物浓度

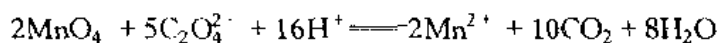
在氧化还原反应中,由于反应机理比较复杂,所以不能从总的氧化还原反应方程式来判断反应物浓度对反应速率的影响程度。但一般说来,反应物的浓度越大,反应的速率越快。例如,在酸性溶液中,一定量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KI 反应:



增大 I^- 的浓度或提高溶液的酸度,都可以使反应速率加快。

2. 温度

对大多数反应来说,升高溶液的温度,可提高反应速率。这是由于溶液的温度升高时,不仅增加了反应物之间的碰撞概率,更重要的是增加了活化分子或活化离子的数目,所以提高了反应速率。通常溶液的温度每增高 10°C , 反应速率约增大 2~3 倍。例如,在酸性溶液中, MnO_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应:



在室温下,反应速率缓慢。如果将溶液加热,反应速率便大为加快。所以用 KMnO_4 滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时,通常将溶液加热至 $75\sim 85^\circ\text{C}$ 。

应该注意,不是在所有情况下都允许用升高溶液温度的办法来加快反应速率。有些物质(如 I_2)具有挥发性,如将溶液加热,则会引起挥发损失;有些物质(如 Sn^{2+} , Fe^{2+} 等)很容易被空气中的氧所氧化,如将溶液加热,就会促进它们的氧化,从而引起误差。在这些情况下,如果要提高反应的速率,就只有采用别的办法了。

3. 催化剂

催化剂对反应速率有很大的影响,这个问题将在下面讨论。

4.1.6 催化反应和诱导反应

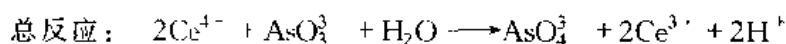
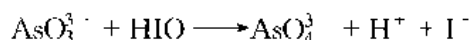
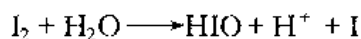
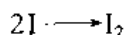
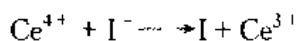
1. 催化反应

在分析化学中,经常利用催化剂来改变反应速率。催化剂有正催化剂和负

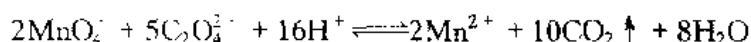
催化剂之分。正催化剂加快反应速率,负催化剂减慢反应速率。负催化剂又叫“阻化剂”。

催化反应的历程非常复杂。在催化反应中,由于催化剂的存在,可能新产生了一些不稳定的中间价态的离子、游离基或活泼的中间络合物,从而改变了原来的氧化还原反应历程,或者降低了原来进行反应时所需的活化能,使反应速率发生变化。

例如, Ce^{4+} 氧化 As(III) 的反应很慢,但如有微量 I^- 存在,反应便迅速进行。反应机理可能如下:



在这一反应中, I^- 是催化剂。利用这一反应,可以测定低至 $0.05 \mu\text{g}$ 的碘。 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应,分析化学中应用较多。反应式为:

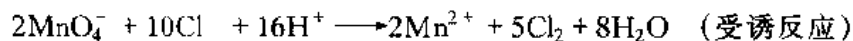
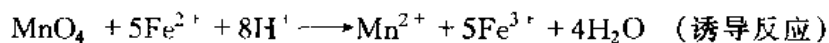


这一反应的速率较慢,若加入 Mn^{2+} ,便能催化反应迅速进行。若不加入 Mn^{2+} ,利用 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应所生成的微量 Mn^{2+} 作催化剂,反应也可以进行。这种生成物本身就起催化作用的反应叫做自动催化反应。自动催化作用有一个特点,就是开始时的反应速率比较慢(称为诱导期),随着生成物逐渐增多,反应速率逐渐加快;经过一最高点后,随着反应物浓度的减小,反应速率逐渐降低。

在分析化学中,还经常应用到负催化剂。例如,加入多元醇可以减慢 SnCl_2 与空气中的氧的作用;加入 AsO_3^{3-} 可以防止 SO_3^{2-} 与空气中的氧起作用等。

2. 诱导反应

KMnO_4 氧化 Cl^- 的速率很慢,但是,当溶液中同时存在 Fe^{2+} 时, KMnO_4 与 Fe^{2+} 的反应可以加速 KMnO_4 与 Cl^- 的反应。这种由于一个反应的发生,促进另一个反应进行的现象,称为诱导作用。



其中 MnO_4^- 称为作用体, Fe^{2+} 称为诱导体, Cl^- 称为受诱体。

诱导反应和催化反应是不相同的。在催化反应中,催化剂参加反应后,又变回原来的组成;在诱导反应中,诱导体参加反应后,变为其他物质。

诱导反应的产生,与氧化还原反应的中间步骤中产生的不稳定中间价态离

子或游离基等因素有关。例如,上述 Cl^- 存在时 KMnO_4 氧化 Fe^{2+} 所产生的诱导反应,就是由于 KMnO_4 被 Fe^{2+} 还原时,经过一系列 1 电子反应,产生了 Mn(VI) , Mn(V) , Mn(IV) , Mn(III) 等不稳定的中间价态离子,然后它们再与 Cl^- 起反应,引起诱导反应。如此时溶液中有大量 Mn^{2+} 存在,则可使 Mn(VII) 迅速转变为 Mn(III) ,由于此时溶液中有大量 Mn^{2+} ,故可降低 $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$ 电对的电势,从而使 Mn(III) 基本上只与 Fe^{2+} 起反应,不与 Cl^- 起反应,这样就减少了 Cl^- 对 KMnO_4 的还原作用。

诱导反应在滴定分析中往往是有害的。但是,利用一些诱导效应很大的反应,也有可能进行选择性的分离和鉴定。例如, Pb(II) 被 SnO_3^{2-} 还原为金属 Pb 的反应很慢,但只要有少量 Bi^{3+} 存在,便可立即还原。利用这一诱导反应来鉴定 Bi^{3+} ,较之直接用 Na_2SnO_2 还原法鉴定 Bi^{3+} 要灵敏 250 倍左右。

4.2 氧化还原滴定原理

4.2.1 氧化还原滴定指示剂

在氧化还原滴定过程中,除了用电位法确定终点外,还可利用某些物质在化学计量点附近时颜色的改变来指示滴定终点。

氧化还原滴定中常用指示剂有以下几种类型。

1. 自身指示剂

在氧化还原滴定中,有些标准溶液或被滴定的物质本身有颜色,如果反应后变为无色或浅色物质,那么滴定时就不必另加指示剂。例如,在高锰酸钾法中, MnO_4^- 本身显紫红色,可用它滴定无色或浅色的还原剂溶液,在滴定中, MnO_4^- 被还原为无色的 Mn^{2+} ,滴定到化学计量点时,只要 MnO_4^- 稍微过量就可使溶液显粉红色,表示已经到达了滴定终点。实验表明, KMnO_4 的浓度约为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,就可以看到溶液呈粉红色。

2. 显色指示剂

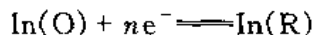
有的物质本身并不具有氧化还原性,但它能与氧化剂或还原剂产生特殊的颜色,因而可以指示滴定终点。例如,可溶性淀粉与碘溶液反应,生成深蓝色的化合物,当 I_2 被还原为 I^- 时,深蓝色消失,因此,在碘量法中,可用淀粉溶液作指示剂。在室温下,用淀粉可检出约 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘溶液。温度升高,灵敏度降低。

3. 本身发生氧化还原反应的指示剂

这类指示剂的氧化态和还原态具有不同的颜色,在滴定过程中,指示剂由氧

化态变为还原态,或由还原态变为氧化态,根据颜色的突变来指示终点。例如,用 $K_2Cr_2O_7$ 溶液滴定 Fe^{2+} ,常用二苯胺磺酸钠为指示剂。二苯胺磺酸钠的还原态无色,氧化态为紫红色,故滴定至化学计量点时,稍过量的 $K_2Cr_2O_7$ 就能使二苯胺磺酸钠由还原态转变为氧化态,溶液显紫红色,因而可以指示滴定终点。

今用 $In(O)$ 和 $In(R)$ 分别表示指示剂的氧化态和还原态,其氧化还原电对为:



随着滴定过程中溶液电势值的变化,指示剂的 $[In(O)]/[In(R)]$ 亦按能斯特公式所示的关系变化:

$$E = E_{In}^{\ominus} + \frac{0.059}{n} V \lg \frac{[In(O)]}{[In(R)]}$$

与酸碱指示剂的变色情况相似,当 $[In(O)]/[In(R)] \geq 10$ 时,溶液呈现氧化态的颜色,此时

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

当 $[In(O)]/[In(R)] \leq \frac{1}{10}$ 时,溶液呈现还原态的颜色,此时

$$E \leq E_{In}^{\ominus} + \frac{0.059}{n} V \lg \frac{1}{10} = E_{In}^{\ominus} - \frac{0.059}{n} V$$

指示剂变色的电势范围为

$$E_{In}^{\ominus} \pm \frac{0.059}{n} V$$

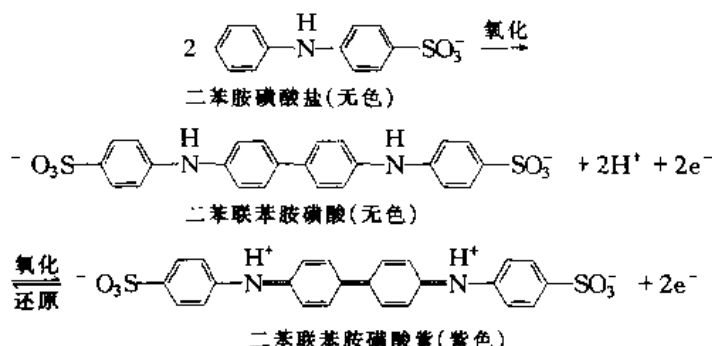
若采用条件电势,则为 $E_{In}^{\ominus'} \pm \frac{0.059}{n} V$

表 4-1 列出一些重要的氧化还原指示剂的条件电势。在选择指示剂时,应使指示剂的条件电势尽量与反应的化学计量点电势一致,以减小终点误差。

表 4-1 一些氧化还原指示剂的 $E^{\ominus'}$ 及颜色变化

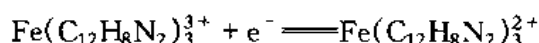
指 示 剂	$E_{In}^{\ominus'}/V$ ($[H^+] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)	颜色变化	
		氧化态	还原态
亚甲基蓝	0.53	蓝	无色
二苯胺	0.76	紫	无色
二苯胺磺酸钠	0.84	紫红	无色
邻苯氨基苯甲酸	0.89	紫红	无色
邻二氮菲-亚铁	1.06	浅蓝	红
硝基邻二氮菲-亚铁	1.25	浅蓝	紫红

许多氧化还原指示剂,尤其是可逆性不太好的指示剂,反应机理较为复杂。例如,常用的二苯胺磺酸盐,它被氧化后,首先不可逆地形成无色的二苯联苯胺磺酸,然后再进一步被可逆地氧化成紫色的二苯联苯胺磺酸紫。二苯胺磺酸钠的反应过程如下:



采用二苯胺类指示剂时,常显示出较大的指示剂空白值。这是由二苯胺类指示剂的反应机理的复杂性所引起的。这类指示剂空白值与指示剂用量、滴定剂加入速度、被滴定剂浓度及滴定时间等因素有关,故不能单独通过做空白试验加以校正。例如,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} ,随着 Fe^{2+} 含量的增加,指示剂空白值也增大。因此,最好的办法是用含量与分析试样相近的标准试样或标准溶液在同样条件下标定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,这样才能较好地消除指示剂空白值的影响。

1,10-邻二氮菲- Fe^{2+} 络合物也是常用的氧化还原指示剂之一。1,10-邻二氮菲能与 Fe^{2+} 生成深红色的络离子,而与 Fe^{3+} 形成的络离子呈淡蓝色(稀溶液几乎无色),这两种络离子之间的氧化还原半反应为:



在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}^+$ 存在时: $E^{\ominus'} = 1.06 \text{ V}$

反应是可逆的。由于指示剂的条件电位较高,所以特别适用于强氧化剂作滴定剂时使用,如用 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, VO^{2+} 等。强酸以及能与 1,10-邻二氮菲形成稳定络合物的金属离子(如 Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}),都会破坏 1,10-邻二氮菲- Fe^{2+} 络合物。

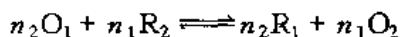
4.2.2 氧化还原滴定曲线

在氧化还原滴定中,随着滴定剂的加入,被滴定物质的氧化态和还原态的浓度逐渐改变,电对的电势也随之不断改变,这种情况可以用滴定曲线表示。滴定曲线一般通过实验方法测得,但对于可逆氧化还原体系,根据能斯特公式由理论计算得出的滴定曲线与实测所得,可以较好地吻合。

1. 对称的氧化还原滴定反应

① 滴定曲线方程

设某氧化还原滴定反应为



氧化剂的半反应为 $O_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons R_1$

还原剂的半反应为 $R_2 - n_2 e^- \rightleftharpoons O_2$

若以浓度为 c_1^0 的 O_1 滴定体积为 V_0 、浓度为 c_2^0 的 R_2 , 当加入滴定剂体积为 V 时, 由物料平衡方程:

$$\frac{c_1^0 V}{V + V_0} = c_1 = [O_1] + [R_1] \quad (1)$$

$$\frac{c_2^0 V_0}{V + V_0} = c_2 = [R_2] + [O_2] \quad (2)$$

(1)式除以(2)式:

$$\frac{c_1^0 V}{c_2^0 V_0} = \frac{[O_1] + [R_1]}{[R_2] + [O_2]} = \frac{[R_1] \left(\frac{[O_1]}{[R_1]} + 1 \right)}{[O_2] \left(\frac{[R_2]}{[O_2]} + 1 \right)} \quad (3)$$

在滴定过程中, 两种滴定产物的浓度之间有下列关系:

$$[O_2] = \frac{n_1}{n_2} [R_1] \quad (4)$$

(4)式代入(3)式得:

$$\frac{c_1^0 V}{c_2^0 V_0} = \frac{n_2 \left(\frac{[O_1]}{[R_1]} + 1 \right)}{n_1 \left(\frac{[R_2]}{[O_2]} + 1 \right)} \quad (5)$$

令

$$f = \frac{\frac{[O_1]}{[R_1]} + 1}{\frac{[R_2]}{[O_2]} + 1} \quad (6)$$

则滴定分数 $a = \frac{c_1^0 V}{c_2^0 V_0} = \frac{n_2}{n_1} f$ 。

显然, 当 $f = 1$ (即 $a = \frac{n_2}{n_1}$) 时, 滴定达到化学计量点。

滴定曲线方程为滴定分数与溶液电势间的函数关系, 由能斯特方程(25℃),

$$\text{平衡电势} \quad E = E_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \text{V} \lg \frac{[\text{O}_1]}{[\text{R}_1]} = E_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \text{V} \lg \frac{[\text{O}_2]}{[\text{R}_2]} \quad (7)$$

$$\text{因此} \quad \frac{[\text{O}_1]}{[\text{R}_1]} = 10^{n_1(E - E_1^{\ominus'})/0.059 \text{V}} \quad (8)$$

$$\frac{[\text{R}_2]}{[\text{O}_2]} = 10^{-n_2(E - E_2^{\ominus'})/0.059 \text{V}} \quad (9)$$

(8)及(9)式代入(6)式可得

$$f = \frac{1 + 10^{n_1(E - E_1^{\ominus'})/0.059 \text{V}}}{1 + 10^{-n_2(E - E_2^{\ominus'})/0.059 \text{V}}} \quad (4-3)$$

式(4-3)即为所求的滴定曲线方程。

将不同滴定分数所对应的 E 值求出,可绘出滴定曲线。

例如,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 的反应为:



由于 $n_1 = n_2$, 所以 $a = f$, 不同 a 对应的 E 值列于表 4-1, 滴定曲线如图 4-1。

表 4-2 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液

滴入 Ce^{4+} 溶液体积 V/mL	滴定分数 a	电势 E/V
1.00	0.050 00	0.60
2.00	0.100 0	0.62
4.00	0.200 0	0.64
8.00	0.400 0	0.67
10.00	0.500 0	0.68
12.00	0.600 0	0.69
18.00	0.900 0	0.74
19.80	0.990 0	0.80
19.98	0.999 0	0.86
20.00	1.000	1.06
20.02	1.001	1.26
22.00	1.100	1.38
30.00	1.500	1.42
40.00	2.000	1.44

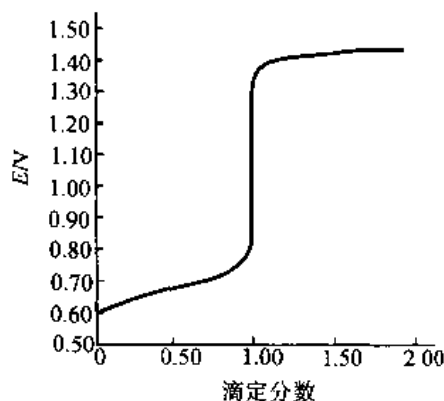


图 4-1 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 的滴定曲线 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$)

由滴定曲线可看出,用氧化剂滴定还原剂时,若有关电对均为可逆的,则滴

定分数为 0.50 处的电势就是还原剂的条件电势;滴定分数为 2.00 处的电势就是氧化剂的条件电势。这两个条件电势相差越大,滴定突跃也越大。

② 化学计量点电势的计算

化学计量点时, $f=1$, 将它代入式(4-3), 即可得到对称的氧化还原滴定反应的化学计量点电势 E_{sp} 。

$$\begin{aligned} \text{当 } f &= \frac{1 + 10^{n_1(E - E_1^{\ominus'})/0.059 \text{ V}}}{1 + 10^{-n_2(E - E_2^{\ominus'})/0.059 \text{ V}}} = 1 \text{ 时,} \\ n_1(E_{sp} - E_1^{\ominus'}) &= n_2(E_{sp} - E_2^{\ominus'}) \\ n_1 E_{sp} - n_1 E_1^{\ominus'} + n_2 E_{sp} - n_2 E_2^{\ominus'} &= 0 \\ E_{sp} &= \frac{n_1 E_1^{\ominus'} + n_2 E_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2} \end{aligned} \quad (4-4)$$

由式(4-4)可见,对于对称的氧化还原滴定反应,其化学计量点电势仅取决于两电对的条件电势与电子转移数,与滴定剂或被滴物的浓度无关。

例 8 计算在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, Ce^{4+} 与 Fe^{2+} 滴定反应的平衡常数及滴定至化学计量点时的电势。

解 由(4-2a)式

$$\begin{aligned} \lg K &= \frac{(E_1^{\ominus'} - E_2^{\ominus'})n}{0.059 \text{ V}} = \frac{1.44 \text{ V} - 0.68 \text{ V}}{0.059 \text{ V}} = 12.88 \\ K &= 7.6 \times 10^{12} \end{aligned}$$

由式(4-4)得

$$\begin{aligned} E_{sp} &= \frac{n_1 E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus'} + n_2 E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'}}{n_T + n_X} = \frac{1.44 \text{ V} + 0.68 \text{ V}}{1 + 1} \\ &= 1.06 \text{ V} \end{aligned}$$

③ 滴定突跃范围

从滴定分析的误差要求小于 $\pm 0.1\%$ 出发,可以由能斯特公式导出滴定的突跃范围。

设以滴定剂(条件电势 $E_1^{\ominus'}$, 电子转移数 n_1)滴定待测物(条件电势为 $E_2^{\ominus'}$, 电子转移数 n_2), 则突跃范围为:

$$\left(E_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \text{ V } \lg 10^3 \right) \sim \left(E_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \text{ V } \lg 10^{-3} \right)$$

它仅取决于两电对的电子转移数与电势差,与浓度无关。

如:例 8 中以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} , 其突跃范围为:

$$(0.68 + 0.059 \times 3) \text{ V} \sim (1.44 - 0.059 \times 3) \text{ V}$$

即: $0.86 \text{ V} \sim 1.26 \text{ V}$

该滴定体系的两电对的电子转移数相等(均为1), E_{sp} 正好位于突跃范围的中点。若两电对的电子转移数 n_1 与 n_2 不相等, 则 E_{sp} 不处在突跃范围的中点, 而是偏向电子转移数大的电对一方。在以电势法测得滴定曲线后, 通常以滴定曲线中突跃部分的中点作为滴定终点, 这与化学计量点电势不一定相符, 应该加以注意。

例9 求在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 介质中用 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 的化学计量点电势及突跃范围。

解 反应式为: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

$$E_{sp} = \frac{1 \times 0.70 \text{ V} + 2 \times 0.14 \text{ V}}{1 + 2} = 0.33 \text{ V}$$

$$\text{突跃范围为: } \left(0.14 + \frac{0.059}{2} \lg 10^3 \right) \text{ V} \sim \left(0.70 + \frac{0.059}{1} \lg 10^{-3} \right) \text{ V}$$

即 $0.23 \text{ V} \sim 0.52 \text{ V}$, 其中点为 0.38 V , 即 E_{sp} 偏向于 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对(即电子转移数较大的电对)一方。

2. 不对称的氧化还原滴定反应

如反应 $n_2\text{O}_1 + n_1\text{R}_2 \rightleftharpoons n_1\text{bO}_2 + n_2\text{aR}_1$

按上述相同的方法, 同样可导出它的滴定曲线方程式为:

$$f = \frac{1 + a[\text{R}_1]^{a-1} 10^{n_1(E_{sp} - E_1^{\ominus'})/0.059 \text{ V}}}{1 + b[\text{O}_2]^{b-1} 10^{-n_2(E_{sp} - E_2^{\ominus'})/0.059 \text{ V}}} \quad (4-5)$$

若将 $f=1$ 代入式(4-5), 则可得到有不对称电对参加氧化还原反应的滴定的化学计量点电势:

$$a[\text{R}_1]_{sp}^{a-1} 10^{n_1(E_{sp} - E_1^{\ominus'})/0.059 \text{ V}} = b[\text{O}_2]_{sp}^{b-1} 10^{-n_2(E_{sp} - E_2^{\ominus'})/0.059 \text{ V}}$$

$$\text{取对数: } \lg \{ a[\text{R}_1]_{sp}^{a-1} \} + \frac{n_1(E_{sp} - E_1^{\ominus'})}{0.059 \text{ V}} = \lg \{ b[\text{O}_2]_{sp}^{b-1} \} - \frac{n_2(E_{sp} - E_2^{\ominus'})}{0.059 \text{ V}}$$

整理后得到

$$E_{sp} = \frac{n_1 E_1^{\ominus'} + n_2 E_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2} + \frac{0.059 \text{ V}}{n_1 + n_2} \lg \frac{b[\text{O}_2]_{sp}^{b-1}}{a[\text{R}_1]_{sp}^{a-1}} \quad (4-6)$$

式(4-6)即为有不对称电对参加氧化还原滴定反应时, 化学计量点电势的计算式, 由该式可看出; 在这种情况下, E_{sp} 不仅与条件电势及电子转移数有关, 还与反应前后有不对称系数的电对的物质浓度有关。

若使用标准电极电势计算化学计量点电势, 对于有 H^+ 参加的氧化还原滴定反应, 在计算式中应当包含有反映 H^+ 浓度的项。例如: 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} , 以标准电势计算 E_{sp} 的计算式为

$$E_{sp} = \frac{n_1 E_1 + n_2 E_2}{n_1 + n_2} + \frac{0.059}{n_1 + n_2} \text{ V} \lg \frac{1}{2c_{\text{Cr}^{3+}}} + \frac{0.059}{n_1 + n_2} \text{ V} \lg [\text{H}^+]^{14}$$

$$\text{即: } E_{\text{sp}} = \frac{6 \times 1.33 \text{ V} + 0.77 \text{ V}}{6+1} + \frac{0.059 \text{ V}}{7} \lg \frac{1}{2c_{\text{Cr}^{3+}}} + \frac{0.059 \text{ V}}{7} \lg [\text{H}^+]^{14}$$

例 10 以 $0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 至终点时,溶液的 $\text{pH}=2.0$,求化学计量点电势。若 $[\text{H}^+]=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,化学计量点电势又为多少?
 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus}=0.77 \text{ V}$, $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\ominus}=1.33 \text{ V}$ 。

解 反应式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

$$\text{化学计量点时 } [\text{Cr}^{3+}] = \frac{2 \times 0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2} = 0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

若 pH 为 2.0 ,则

$$\begin{aligned} E_{\text{sp}} &= \frac{6 \times 1.33 \text{ V} + 0.77 \text{ V}}{6+1} + \frac{0.059 \text{ V}}{7} \lg \frac{1}{0.01667} + \frac{0.059 \text{ V}}{7} \lg (10^{-2})^{14} \\ &= 1.25 \text{ V} + 1.5 \text{ V} \times 10^{-2} - 0.236 \text{ V} = 1.03 \text{ V} \end{aligned}$$

若 $[\text{H}^+]=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则

$$\begin{aligned} E_{\text{sp}} &= \frac{6 \times 1.33 \text{ V} + 0.77 \text{ V}}{6+1} + \frac{0.059 \text{ V}}{7} \lg \frac{1}{0.01667} \\ &= 1.26 \text{ V} \end{aligned}$$

当氧化还原体系中涉及到有不可逆氧化还原电对参加反应时,实测的滴定曲线与理论计算所得的滴定曲线常有差别。这种差别通常出现在电势主要由不可逆氧化还原电对控制的时候。例如,在 H_2SO_4 溶液中用 KMnO_4 滴定 Fe^{2+} , $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 为不可逆氧化还原电对, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 为可逆的氧化还原电对。在化学计量点前,电势主要由 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 控制,故实测滴定曲线与理论滴定曲线并无明显的差别。但是,在化学计量点后,当电势主要由 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 电对控制时,它们两者无论在形状及数值上均有较明显的差别。这种情况可由图 4-2 清楚地看出。

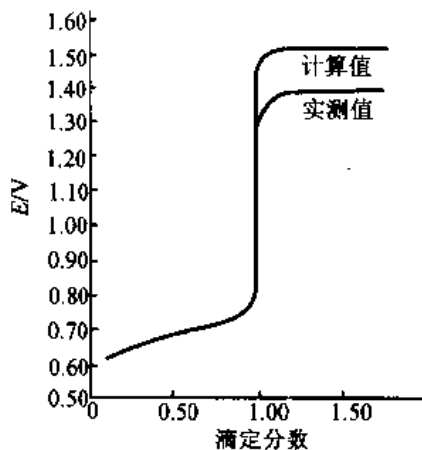


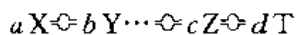
图 4-2 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 时理论与实测的滴定曲线的比较

用指示剂确定滴定终点时,指示剂的变色点与化学计量点及电位滴定的终点三者往往不完全一致,在实际工作中应予以考虑。

4.2.3 氧化还原滴定结果的计算

氧化还原反应较为复杂,往往同一物质在不同条件下反应,会得到不同的产物。因此,在计算氧化还原滴定结果时,首先应当把有关的氧化还原反应搞清

楚,根据反应式确定化学计量系数。如待测组分 X 经过一系列反应得到 Z 后,用滴定剂 T 来滴定,由各步反应的计量关系可得出:



故



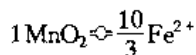
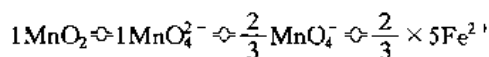
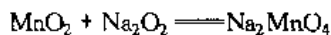
试样中 X 的质量分数可用下式计算:

$$w_X = \frac{\frac{a}{d} c_T V_T M_X}{m_s}$$

式中 c_T 和 V_T 分别为滴定剂的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和体积 (L), M_X 为 X 的摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), m_s 为试样的质量 (g)。

例 11 称取软锰矿 0.100 0 g。试样经碱熔后,得到 MnO_4^{2-} ,煮沸溶液以除去过氧化物。酸化溶液,此时 MnO_4^{2-} 歧化为 MnO_4^- 和 MnO_2 。然后滤去 MnO_2 ,用 $0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 标准溶液滴定 MnO_4^- ,用去 25.80 mL。计算试样中 MnO_2 的质量分数。

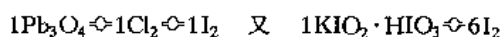
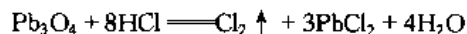
解 有关反应式为:



$$\begin{aligned} \text{故 } w_{\text{MnO}_2} &= \frac{\frac{3}{10} c_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}} M_{\text{MnO}_2}}{m_s} \\ &= \frac{\frac{3}{10} \times 0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.80 \times 10^{-3} \text{ L} \times 86.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.1000 \text{ g}} \\ &= 0.6810 \end{aligned}$$

例 12 称取 Pb_3O_4 试样 0.100 0 g,加入 HCl 溶液后释放出氯气。此氯气与 KI 溶液反应,析出 I_2 ,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定,用去 25.00 mL。已知 1 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液相当于 0.324 9 mg $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 。求试样中 Pb_3O_4 的质量分数。

解 有关反应式为



故

$$1\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \frac{1}{6}\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$$

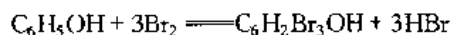
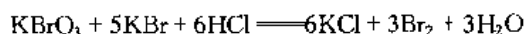
$$w_{\text{Pb}_3\text{O}_4} = \frac{6 \times \frac{m_{\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3}}{M_{\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3}} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times M_{\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3}}{m_s} \times 100\%$$

$$w_{\text{Pb}_3\text{O}_4} = \frac{6 \times \frac{0.3249 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}}{389.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 25.00 \text{ mL} \times 685.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.1000 \times 10^3 \text{ mg}} \times 100\%$$

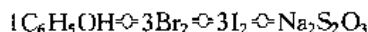
$$= 85.70\%$$

例 13 称取苯酚试样 0.5005 g, 用 NaOH 溶液溶解后, 用水准确稀释至 250.0 mL, 移取 25.00 mL 试液于碘瓶中, 加入 $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$ 标准溶液 25.00 mL 及 HCl, 使苯酚溴化为三溴苯酚。加入 KI 溶液, 使未起反应的 Br_2 还原并析出定量的 I_2 , 然后用 $0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 用去 15.05 mL。另取 25.00 mL $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$ 标准溶液, 加入 HCl 及 KI 溶液, 析出的 I_2 用 $0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 用去 40.20 mL。计算试样中苯酚的含量。

解 有关反应如下:



因此



故

$$w_{\text{苯酚}} = \frac{\frac{1}{6} \times c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times [V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}{m_s \times \frac{25.00 \text{ mL}}{250.0 \text{ mL}}}$$

$$w_{\text{苯酚}} = \frac{\frac{1}{6} \times 0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (40.20 - 15.05) \times 10^{-3} \text{ L} \times 94.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.5005 \text{ g} \times \frac{25.00 \text{ mL}}{250.0 \text{ mL}}} \times 100\%$$

$$= 79.45\%$$

4.2.4 终点误差

在酸碱及络合滴定中已广泛使用林邦误差公式计算滴定误差, 十分方便。由于大多数氧化还原滴定反应进行较为完全, 而且有不少灵敏的指示剂, 更重要的是不少氧化还原电对为不可逆的, 用能斯特方程计算与实测值不完全吻合。因此过去对氧化还原滴定的终点误差讨论不多。用林邦误差公式处理氧化还原滴定的终点误差, 将各种滴定的终点误差统一起来, 这是有一定意义的。这里仅介绍简单情况下终点误差公式的导出及其应用。

设滴定反应为氧化剂 O_1 滴定还原剂 R_2 , 即



若两个半反应的电子转移数均为1,且两个电对皆为对称电对,按终点误差公式,得到

$$E_t = \frac{[O_1]_{ep} - [R_2]_{ep}}{c_2^{sp}} \quad (1)$$

对于 O_1/R_1 电对,在终点与化学计量点时各有如下关系:

$$E_{ep} = E_1^\ominus + 0.059 \text{ V} \lg \frac{[O_1]_{ep}}{[R_1]_{ep}} \quad (2)$$

$$E_{sp} = E_1^\ominus + 0.059 \text{ V} \lg \frac{[O_1]_{sp}}{[R_1]_{sp}} \quad (3)$$

当滴定终点与化学计量点接近时, $[R_1]_{ep} \approx [R_1]_{sp}$, (2)式与(3)式相减,整理后得到

$$\Delta E = E_{ep} - E_{sp} = 0.059 \text{ V} \lg \frac{[O_1]_{ep}}{[O_1]_{sp}} \quad (4)$$

$$\text{即} \quad [O_1]_{ep} = [O_1]_{sp} 10^{\Delta E / 0.059 \text{ V}} \quad (5)$$

同理,可导出

$$[R_2]_{ep} = [R_2]_{sp} 10^{-\Delta E / 0.059 \text{ V}} \quad (6)$$

将(5)、(6)两式代入式(1),且由于在化学计量点时 $[O_1]_{sp} = [R_2]_{sp}$,可得

$$E_t = \frac{[R_2]_{sp} (10^{\Delta E / 0.059 \text{ V}} - 10^{-\Delta E / 0.059 \text{ V}})}{c_2^{sp}} \quad (7)$$

对于 O_2/R_2 电对

$$E_{sp} = E_2^\ominus + 0.059 \text{ V} \lg \frac{[O_2]_{sp}}{[R_2]_{sp}} \quad (8)$$

由(4-4)式,化学计量点电势为

$$E_{sp} = \frac{n_1 E_1^\ominus + n_2 E_2^\ominus}{n_1 + n_2}$$

在本例中

$$E_{sp} = \frac{E_1^\ominus + E_2^\ominus}{2}$$

代入(8)式,整理后得到

$$\frac{[\text{O}_2]_{\text{sp}}}{[\text{R}_2]_{\text{sp}}} = 10^{\Delta E^{\ominus}/2 \times 0.059 \text{ V}} \quad (9)$$

化学计量点时

$$c_2^{\text{sp}} = [\text{O}_2]_{\text{sp}} \quad (10)$$

将(9)、(10)两式代入(7)式得到

$$E_t = \frac{10^{\Delta E/0.059 \text{ V}} - 10^{-\Delta E/0.059 \text{ V}}}{10^{\Delta E^{\ominus}/2 \times 0.059 \text{ V}}} \quad (4-7)$$

例 14 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, 以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 溶液滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, 若选用二苯胺磺酸钠为指示剂, 计算终点误差。

解 $E_1^{\ominus'} = 1.44 \text{ V}$, $E_2^{\ominus'} = 0.68 \text{ V}$, $n_1 = n_2 = 1$, 二苯胺磺酸钠的条件电位 $E_{\text{In}}^{\ominus'} = 0.84 \text{ V}$ 。故

$$\begin{aligned} \Delta E^{\ominus'} &= 1.44 \text{ V} - 0.68 \text{ V} = 0.76 \text{ V} \\ E_{\text{sp}} &= \frac{1.44 \text{ V} + 0.68 \text{ V}}{2} = 1.06 \text{ V} \\ E_{\text{ep}} &= 0.84 \text{ V} \\ \Delta E &= E_{\text{ep}} - E_{\text{sp}} = 0.84 \text{ V} - 1.06 \text{ V} = -0.22 \text{ V} \\ E_t &= \frac{10^{\Delta E/0.059 \text{ V}} - 10^{-\Delta E/0.059 \text{ V}}}{10^{\Delta E^{\ominus}/2 \times 0.059 \text{ V}}} \times 100\% \\ &= \frac{10^{-0.22/0.059} - 10^{0.22/0.059}}{10^{0.76/2 \times 0.059}} \times 100\% \\ &= \frac{10^{-3.73} - 10^{3.73}}{10^{6.44}} \times 100\% \\ &= -0.19\% \end{aligned}$$

当 $n_1 \neq n_2$, 但两电对仍为对称电对时, 其终点误差公式为

$$E_t = \frac{10^{n_1 \Delta E/0.059 \text{ V}} - 10^{-n_2 \Delta E/0.059 \text{ V}}}{10^{n_1 n_2 \Delta E^{\ominus}/(n_1 + n_2)0.059 \text{ V}}} \quad (4-8)$$

例 15 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 介质中, 以 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 滴定 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Sn}^{2+}$, 若以亚甲基蓝为指示剂, 计算终点误差。

解 $E_1^{\ominus'} = 0.68 \text{ V}$, $E_2^{\ominus'} = 0.14 \text{ V}$, $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, 亚甲基蓝的条件电位 $E_{\text{In}}^{\ominus'} = 0.53 \text{ V}$ 。故

$$\begin{aligned} \Delta E^{\ominus'} &= 0.68 \text{ V} - 0.14 \text{ V} = 0.54 \text{ V} \\ E_{\text{sp}} &= \frac{0.68 \text{ V} + 2 \times 0.14 \text{ V}}{1 + 2} = 0.32 \text{ V} \\ E_{\text{ep}} &= 0.53 \text{ V} \\ \Delta E &= 0.53 \text{ V} - 0.32 \text{ V} = -0.21 \text{ V} \\ E_t &= \frac{10^{0.21/0.059} - 10^{-2 \times 0.21/0.059}}{10^{1 \times 2 \times 0.54/(1+2)0.059}} \times 100\% \\ &= \frac{10^{3.56} - 10^{-7.12}}{10^{6.10}} \times 100\% \\ &= 0.29\% \end{aligned}$$

4.3 氧化还原滴定的预处理

在氧化还原滴定中,通常将待测组分氧化为高价状态后,用还原剂滴定;或者还原为低价状态后,用氧化剂滴定。滴定前,使待测组分转变为一定价态的步骤,称为预先氧化或预先还原处理。预先处理时所用的氧化剂或还原剂,应符合下列要求。

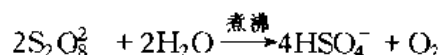
- a. 反应进行完全,速率快;
- b. 过量的氧化剂或还原剂易于除去;
- c. 反应具有一定的选择性。

下面介绍几种常用于预先氧化或还原处理的氧化剂和还原剂。

4.3.1 氧化剂

1. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

在酸性介质中, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 是一种强氧化剂,可将 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} , VO^{2+} 氧化为 VO_3^- 。在 H_2SO_4 或 H_3PO_4 介质中,在催化剂 Ag^+ 存在时,可将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 。 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。过量 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 可藉煮沸除去,其反应为



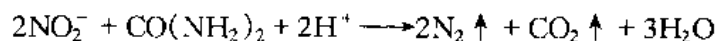
2. KMnO_4

在冷的酸性溶液中, MnO_4^- 可在 Cr^{3+} 存在下将 VO^{2+} 氧化为 VO_3^- , 此时氧化 Cr^{3+} 的速率很慢。但在碱性溶液中, MnO_4^- 却很容易将 $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化为 CrO_4^{2-} 。此外,有 F^- , H_3PO_4 或 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在时, MnO_4^- 也可将 $\text{Ce}(\text{III})$ 氧化为 $\text{Ce}(\text{IV})$, VO_2^{2+} 亦同时被氧化。

过量 MnO_4^- 可用 NO_2^- 除去,其反应为



多余的 NO_3^- 往往干扰测定,可以加尿素使之分解,其反应为



当加入 NO_2^- 以除去过量的 MnO_4^- 时,已氧化为高价状态的待测组分如 VO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等,也可能被过量的 NO_2^- 还原。为此,可先加入尿素,再小心滴加 NaNO_3 溶液至 MnO_4^- 的红色正好褪去,这样可防止 VO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被 NO_3^- 还

原。但实验证明,如果 H_3PO_4 量大, VO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的条件电势有所提高,故这时仍可能有少量 VO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被 NO_2^- 还原。 VO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度较大时,也有这种情况。

3. H_2O_2

H_2O_2 是一种很有效的氧化剂,特别是在碱性介质中。它通常用于在 NaOH 溶液中将 $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化为 CrO_4^{2-} ,在 HCO_3^- 溶液中将 $\text{Co}(\text{II})$ 氧化为 $\text{Co}(\text{III})$ 等。

过量的 H_2O_2 可藉煮沸分解。加入少量 Ni^{2+} 或 I^- 作催化剂。可加速 H_2O_2 的分解。

在 H_2O_2 的碱性溶液中, $\text{Mn}(\text{II})$ 被氧化为 $\text{Mn}(\text{IV})$,析出 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀。

4. HClO_4

浓热的 HClO_4 具有强氧化性,可将 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, VO^{2+} 氧化为 VO_3^- 。当有 H_3PO_4 存在时, Mn^{2+} 可定量地被氧化为 $\text{Mn}(\text{III})$,生成稳定的 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}$ 络离子。 HClO_4 可直接将 I^- 氧化为 IO_3^- 。过量的 HClO_4 经稀释后,即失去氧化能力。

应该注意,浓热的 HClO_4 遇有机物时,会发生爆炸,因此,对含有有机物的试样,用 HClO_4 处理前,应先用 HNO_3 将有机物破坏。

5. KIO_4

KIO_4 常用于在热的酸性介质中将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 。此法可用于光度法测定微量锰。此时,不必除去过量的 KIO_4 。

4.3.2 还原剂

1. SnCl_2

在 HCl 溶液中, SnCl_2 可以将 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 。过量的 $\text{Sn}(\text{II})$ 可藉加入 HgCl_2 溶液使生成 Hg_2Cl_2 沉淀而除去。在还原时,应避免加入过多的 $\text{Sn}(\text{II})$,否则它将进一步使 Hg_2Cl_2 还原为 Hg ,而 Hg 能与氧化剂起反应。 $\text{Sn}(\text{II})$ 也可以将 $\text{Mo}(\text{VI})$ 还原为 $\text{Mo}(\text{V})$ 及 $\text{Mo}(\text{IV})$,将 $\text{As}(\text{V})$ 还原为 $\text{As}(\text{III})$;当加入 $\text{Fe}(\text{III})$ 作催化剂时,还可以将 $\text{U}(\text{VI})$ 还原为 $\text{U}(\text{IV})$ 。

2. TiCl_3

在无汞定铁中,通常用 TiCl_3 或 $\text{SnCl}_2 - \text{TiCl}_3$ 联合还原 $\text{Fe}(\text{III})$ 。 TiCl_3 溶液很不稳定,易被空气氧化,用水稀释试液后,少量过量的 TiCl_3 即被水中溶解的 O_2 氧化。若于溶液中加入少量 Cu^{2+} 作催化剂,可加速 $\text{Ti}(\text{III})$ 的氧化。

3. 金属还原剂

常用的金属有铝、锌、铁等。例如,在 HCl 溶液中,铝可将 $\text{Sn}(\text{IV})$ 还原为 $\text{Sn}(\text{II})$, $\text{Ti}(\text{IV})$ 还原为 $\text{Ti}(\text{III})$ 。金属还原剂最好将其制备成汞齐后,组装成还

原柱使用。例如,将 Fe(III) , Cr(III) , Ti(IV) , V(V) 溶液流经锌汞齐还原柱后,能分别还原为 Fe(II) , Cr(II) , Ti(III) , V(II) , 用一定量过量的氧化剂标准溶液承接还原后的溶液,再用另一种还原剂标准溶液返滴定。

4. SO_2

SO_2 是弱还原剂,可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 。而不能将 Ti(IV) 还原为 Ti(III) 。在大量 H_2SO_4 存在时,反应速率缓慢,但当有 SCN^- 共存时,可加速反应的进行。 SO_2 也能将 As(V) 还原为 As(III) ,将 Sb(V) 还原为 Sb(III) ,将 V(V) 还原为 V(IV) 。在有 SCN^- 存在的情况下,还可以将 Cu(II) 还原为 Cu(I) 。

4.4 氧化还原滴定法的应用

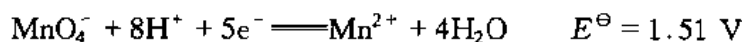
氧化还原滴定法是应用最广泛的滴定分析法之一,它可用于无机物和有机物含量的直接或间接测定中。

由于氧化还原滴定剂种类繁多,氧化还原能力强度各不相同。因此,可以根据待测物质的性质来选择合适的滴定剂,这是氧化还原滴定法得到广泛应用的主要原因。作为滴定剂,要求它在空气中保持稳定,因此能用作滴定剂的还原剂不多,常用的仅有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 FeSO_4 等。氧化剂作为滴定剂的氧化还原滴定,应用十分广泛,常用的有: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 , KBrO_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 等。一般根据滴定剂的名称来命名氧化还原滴定法。下面简要介绍常用的几种方法。

4.4.1 高锰酸钾法

高锰酸钾法的优点是 KMnO_4 氧化能力强,本身呈深紫色,用它滴定无色或浅色溶液时,一般不需另加指示剂,应用广泛。高锰酸钾法的主要缺点是试剂常含有少量杂质,使溶液不够稳定;又由于 KMnO_4 的氧化能力强,可以和很多还原性物质发生作用,所以干扰比较严重。

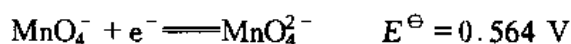
KMnO_4 是一种强氧化剂。在强酸性溶液中与还原剂作用, MnO_4^- 被还原为 Mn^{2+} :



在微酸性、中性或弱碱性溶液中, MnO_4^- 则被还原为 MnO_2 :



在 NaOH 浓度大于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱性溶液中, MnO_4^- 能被很多有机物还原为 MnO_4^{2-} :



应用高锰酸钾法时,可根据待测物质的性质采用不同的方法。

a. 直接滴定法 许多还原性物质,如 Fe^{2+} , $\text{As}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{III})$, H_2O_2 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- 等,可用 KMnO_4 标准溶液直接滴定。

b. 返滴定法 有些氧化性物质不能用 KMnO_4 溶液直接滴定,可用返滴定法。例如,测定 MnO_2 的含量时,可在 H_2SO_4 溶液中加入一定量过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液,待 MnO_2 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作用完毕后,用 KMnO_4 标准溶液滴定过量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。

c. 间接滴定法 某些非氧化还原性物质,可以用间接滴定法进行测定。例如,测定 Ca^{2+} 时,可首先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ,再用稀 H_2SO_4 将所得沉淀溶解,用 KMnO_4 标准溶液滴定溶液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,从而间接求得 Ca^{2+} 的含量。

1. KMnO_4 溶液的配制和标定

市售 KMnO_4 试剂中常含有少量 MnO_2 和其他杂质,蒸馏水中常含有微量还原性物质,它们可与 MnO_4^- 反应而析出 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀;这些生成物以及热、光、酸、碱等外界条件的改变均会促进 KMnO_4 的分解,因而 KMnO_4 标准溶液不能直接配制。

为了配制较稳定的 KMnO_4 溶液,常采用下列措施。

- 称取稍多于理论量的 KMnO_4 ,溶解在规定体积的蒸馏水中。
- 将配好的 KMnO_4 溶液加热至沸,并保持微沸约 1 h,然后放置 2~3 天,使溶液中可能存在的还原性物质完全氧化。
- 用微孔玻璃漏斗过滤,除去析出的沉淀。
- 将过滤后的 KMnO_4 溶液贮存于棕色试剂瓶中,并存放于暗处,以待标定。

如需要浓度较稀的 KMnO_4 溶液,可用蒸馏水将 KMnO_4 溶液临时稀释和标定后使用,但不宜长期贮存。

标定 KMnO_4 溶液的基准物质相当多,如 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和纯铁丝等。其中以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 较为常用,因为它容易提纯,性质稳定,不含结晶水。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干约 2 h 后冷却,就可以使用。

在 H_2SO_4 溶液中, MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应如下:



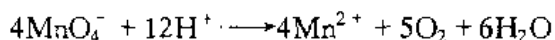
为了使这个反应能够定量地较快地进行,应该注意下列条件。

a. 温度 在室温下,这个反应的速率缓慢,因此常将溶液加热至 $70 \sim 85^\circ\text{C}$ 时进行滴定。但温度不宜过高,若高于 90°C ,会使部分 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 发生分解:



b. 酸度 酸度过低, KMnO_4 易分解为 MnO_2 ; 酸度过高, 会促使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解, 一般滴定开始时的酸度应控制在 $0.5 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

c. 滴定速度 开始滴定时的速度不宜太快, 否则加入的 KMnO_4 溶液来不及与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应, 即在热的酸性溶液中发生分解:



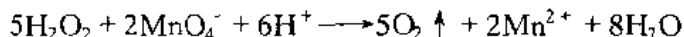
d. 催化剂 开始加入的几滴 KMnO_4 溶液褪色较慢, 随着滴定产物 Mn^{2+} 的生成, 反应速率逐渐加快。因此, 可于滴定前加入几滴 MnSO_4 作为催化剂。

e. 指示剂 KMnO_4 自身可作为滴定时的指示剂, 但使用浓度低至 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液作为滴定剂时, 应加入二苯胺磺酸钠或 1, 10-邻二氮菲- $\text{Fe}(\text{II})$ 等指示剂来确定终点。

f. 滴定终点 用 KMnO_4 溶液滴定至终点后, 溶液中出现的粉红色不能持久, 这是因为空气中的还原性气体和灰尘都能使 MnO_4^- 还原, 使溶液的粉红色逐渐消失。所以, 滴定时溶液中出现的粉红色如在 $0.5 \sim 1 \text{ min}$ 内不褪色, 就可以认为已经达到滴定终点。

2. 高锰酸钾法应用实例

a. H_2O_2 的测定 在酸性溶液中, H_2O_2 能还原 MnO_4^- , 并释放出 O_2 , 其反应为



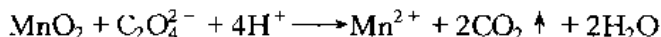
因此, H_2O_2 可用 KMnO_4 标准溶液直接滴定。

碱金属及碱土金属的过氧化物, 可采用同样的方法进行测定。

b. Ca^{2+} 的测定 高锰酸钾法测定 Ca^{2+} , 是采用间接滴定法, 前面已作简要介绍。为保证 Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 有 1:1 的计量关系并得到大颗粒的晶形沉淀, 必须控制好反应条件。为此, 先向待测的含 Ca^{2+} 酸性试液中加入过量的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 再用稀氨水中和至试液的 pH 为 4~5, 放置陈化(见 5.5)。若在中性或弱碱性溶液中沉淀, 则会有部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或碱式草酸钙生成, 使分析结果偏低。过滤后, 沉淀表面吸附的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 必须洗净, 否则分析结果将偏高。为了减少洗涤时沉淀溶解的损失, 可用冷水洗涤沉淀。

凡是能与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 定量地生成沉淀的金属离子, 都可用上述间接法测定, 例如 Th^{4+} 和稀土元素的测定。

c. 软锰矿中 MnO_2 的测定 MnO_2 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应是测定 MnO_2 的基础:

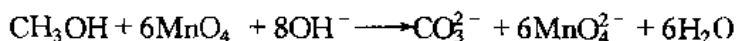
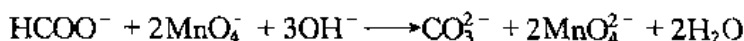
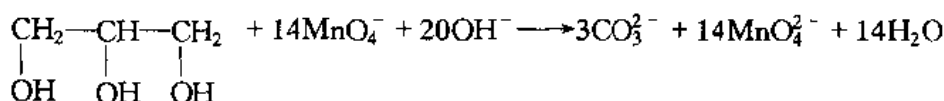


加过量 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液于试样中, 加入 H_2SO_4 并加热, 待反应完全后, 用 KMnO_4 标准溶液返滴定过剩的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。

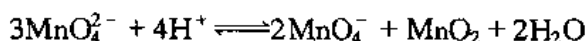
此法也可用于测定 PbO_2 的含量。

d. 测定某些有机化合物 在强碱性溶液中, KMnO_4 与有机物质反应后, 还原为绿色的 MnO_4^{2-} 。利用这一反应, 可用高锰酸钾法测定某些有机化合物。

例如, 将甘油、甲酸或甲醇等加入到一定量过量的碱性 KMnO_4 标准溶液中:



待反应完成后, 将溶液酸化, 此时 MnO_4^{2-} 将歧化:



准确加入过量 FeSO_4 标准溶液, 将所有高价锰离子全部还原为 Mn^{2+} , 再用 KMnO_4 标准溶液滴定过量的 Fe^{2+} 。由两次加入 KMnO_4 的量及 FeSO_4 的量计算有机物的含量。

此法还可用于测定甘醇酸(羟基乙酸)、酒石酸、柠檬酸、苯酚、水杨酸、甲醛、葡萄糖等。

e. 化学需氧量($\text{COD}^\text{①}$)的测定 COD 是度量水体受还原性物质(主要是有机物)污染程度的综合性指标。它是指水体中还原性物质所消耗的氧化剂的量, 换算成氧的质量浓度(以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 计)。测定时, 在水样中加入 H_2SO_4 及一定量的 KMnO_4 溶液, 置沸水浴中加热, 使其中的还原性物质氧化。剩余的 KMnO_4 用一定量过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 还原, 再以 KMnO_4 标准溶液返滴定。该法适用于地表水、饮用水和生活污水 COD 的测定。对于工业废水中 COD 的测定, 要采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法。

4.4.2 重铬酸钾法

重铬酸钾法具有如下的优点。

a. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容易提纯, 在 $140 \sim 250^\circ\text{C}$ 干燥后, 可以直接称量配制标准溶液。

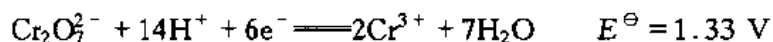
b. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液非常稳定, 可以长期保存。

c. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化能力没有 KMnO_4 强, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中 $E^\ominus = 1.00 \text{ V}$, 室温下不与 Cl^- 作用($E^\ominus_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.36 \text{ V}$)。受其他还原性物质的干扰也

① COD 为 chemical oxygen demand 的简称。以 KMnO_4 法测得的化学需氧量, 以往称为 COD_{Mn} , 现在称为“高锰酸盐指数”。

较 KMnO_4 法小。

重铬酸钾在酸性溶液中与还原剂作用时, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原为 Cr^{3+} :



实际上, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 电对在酸性介质中的条件电势往往小于标准电位。如在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中 $E^\ominus' = 1.00 \text{ V}$; 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中 $E^\ominus' = 1.08 \text{ V}$; 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中 $E^\ominus' = 1.03 \text{ V}$ 。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的还原产物 Cr^{3+} 呈绿色, 终点时无法辨别出过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的黄色, 因而须加入指示剂, 常用二苯胺磺酸钠指示剂。

重铬酸钾法主要用于测定 Fe^{2+} , 是铁矿中全铁量测定的标准方法。

1. 铁矿石中全铁的测定

试样一般用热的浓 HCl 分解, 加 SnCl_2 将 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 。过量的 SnCl_2 用 HgCl_2 氧化, 此时溶液中析出 Hg_2Cl_2 丝状的白色沉淀。然后在 $1 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ 混合酸介质中, 以二苯胺磺酸钠作指示剂, 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 $\text{Fe}(\text{II})$ 。为了减小终点误差, 常于试液中加入 H_3PO_4 , 使 Fe^{3+} 生成无色的稳定的 $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$, 降低了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势, 因而滴定突跃范围增大; 此外, 由于生成无色的 $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$, 消除了 Fe^{3+} 的黄色, 有利于观察终点的颜色。

近年来, 为了保护环境, 提倡采用无汞测铁法。试样溶解后, 以 SnCl_2 将大部分 Fe^{3+} 还原, 再以钨酸钠为指示剂, 用 TiCl_3 还原 $\text{W}(\text{VI})$ 至 $\text{W}(\text{V})$, “钨蓝”的出现表示 Fe^{3+} 已被还原完全, 滴加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液至蓝色刚好消失, 最后在 H_3PO_4 存在下, 用二苯胺磺酸钠为指示剂, 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定。

通过 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Fe^{2+} 的反应, 还可以测定其他氧化性或还原性的物质。例如, 钢中铬的测定, 先用适当的氧化剂将铬氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 然后用 Fe^{2+} 标准溶液滴定。

2. UO_2^{2+} 的测定

将 UO_2^{2+} 还原为 UO^{2+} 后, 以 Fe^{3+} 为催化剂, 二苯胺磺酸钠作指示剂, 可直接用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定:



此法还可以应用于测定 Na^+ , 即先将 Na^+ 沉淀为 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 将所得沉淀溶于稀 H_2SO_4 后, 再将 UO_2^{2+} 还原为 UO^{2+} , 用重铬酸钾法滴定。

3. COD 的测定

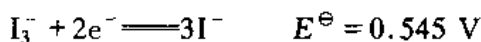
在酸性介质中以重铬酸钾为氧化剂, 测定化学需氧量的方法记作 COD_{Cr} , 这

是目前应用最为广泛的方法。分析步骤如下:于水样中加入 HgSO_4 消除 Cl^- 的干扰,加入过量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液,在强酸介质中,以 Ag_2SO_4 作为催化剂,回流加热,待氧化作用完全后,以 1,10-邻二氮菲-亚铁为指示剂,用 Fe^{2+} 标准溶液滴定过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。该法适用范围广泛,可用于污水中化学需氧量的测定,缺点是测定过程中带来 Cr(VI) , Hg^{2+} 等有害物质的污染。

4.4.3 碘量法

碘量法是利用 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性来进行滴定的方法。固体 I_2 在水中的溶解度很小 ($0.00133 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),故通常将 I_2 溶解在 KI 溶液中形成 I_3^- , (为方便起见,一般简写为 I_2)。

用 I_3^- 滴定时的基本反应是:



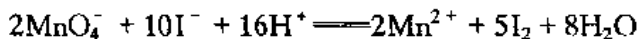
I_2 是较弱的氧化剂,能与较强的还原剂作用,而 I^- 是中等强度的还原剂,能与许多氧化剂作用。因此,碘量法可用直接的和间接的两种方式进行。

电势比 $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ 低的还原性物质,可直接用 I_2 标准溶液滴定,这种方法叫做直接碘量法。例如,钢铁中硫的测定,试样在近 1300°C 的燃烧管中通 O_2 燃烧,使钢铁中的硫转化为 SO_2 ,再用 I_2 滴定,其反应为:



采用淀粉作指示剂,终点非常明显。用直接碘量法还可以测定 As_2O_3 , Sb(III) , Sn(II) 等还原性物质。直接碘量法不能在碱性溶液中进行,否则会发生歧化反应。

电势比 $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ 高的氧化性物质,可在一定条件下,用 I^- 还原,然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定释出的 I_2 。这种方法叫做间接碘量法。例如, KMnO_4 在酸性溶液中,与过量的 KI 作用析出 I_2 ,其反应为:



再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定:



间接碘量法可应用于测定 Cu^{2+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, IO_3^- , BrO_3^- , AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} , ClO^- , NO_2^- , H_2O_3 等氧化性物质。

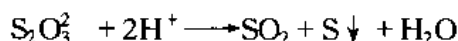
在间接碘量法中必须注意以下两点。

a. 控制溶液的酸度 滴定必须在中性或弱酸性溶液中进行。在碱性溶液

中, I_2 与 $S_2O_3^{2-}$ 将发生下列反应:



而且 I_2 在碱性溶液中会发生歧化反应生成 HOI 及 IO_3^- 。在强酸性溶液中, $Na_2S_2O_3$ 溶液会发生分解:



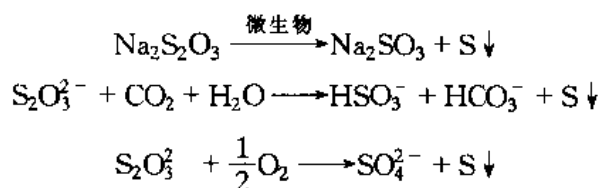
b. 防止 I_2 的挥发和空气中的 O_2 氧化 I^- 加入过量的 KI 可使 I_2 形成 I_3^- 络离子, 且滴定时使用碘瓶, 不要剧烈摇动, 以减少 I_2 的挥发。 I^- 被空气氧化的反应, 随光照及酸度增高而加快。因此, 在反应时, 应置于暗处, 滴定前调节好酸度, 析出 I_2 后, 立即进行滴定。此外, Cu^{2+} , NO_2^- , NO 等将催化氧化反应, 应注意消除它们的影响。

1. 标准溶液的配制和标定

碘量法中经常使用的有 $Na_2S_2O_3$ 和 I_2 两种标准溶液, 下面分别介绍这两种溶液的配制和标定方法。

① $Na_2S_2O_3$ 溶液的配制和标定

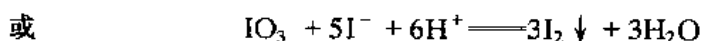
$Na_2S_2O_3$ 不是基准物质, 因此不能直接配制标准溶液。配制好的 $Na_2S_2O_3$ 溶液不稳定, 容易分解, 这是由于在水中的微生物、 CO_2 、空气中 O_2 作用下, 发生下列反应:



此外, 水中微量的 Cu^{2+} 或 Fe^{3+} 等也能促进 $Na_2S_2O_3$ 溶液分解。

因此, 配制 Na_2SO_3 溶液时, 需要用新煮沸(为了除去 CO_2 和杀死细菌)并冷却了的蒸馏水, 加入少量 Na_2CO_3 使溶液呈弱碱性, 以抑制细菌生长。这样配制的溶液也不宜长期保存, 使用一段时间后要重新标定。如果发现溶液变浑或析出硫, 就应该过滤后再标定, 或者另配溶液。

$K_2Cr_2O_7$, KIO_3 等基准物质常用来标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度。称取一定量基准物质, 在酸性溶液中与过量 KI 作用, 析出的 I_2 , 以淀粉为指示剂, 用 Na_2SO_3 溶液滴定, 有关反应式如下:



$K_2Cr_2O_7$ (或 KIO_3) 与 KI 的反应条件如下。

a. 溶液的酸度愈大, 反应速度愈快, 但酸度太大时, I^- 容易被空气中的 O_2 氧化, 所以酸度一般以 $0.2 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜。

b. $K_2Cr_2O_7$ 与 KI 作用时, 应将溶液贮于碘瓶或锥形瓶中 (盖好表面皿), 在暗处放置一定时间, 待反应完全后, 再进行滴定。 KIO_3 与 KI 作用时, 不需要放置, 宜及时进行滴定。

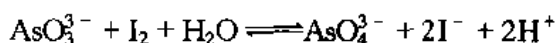
c. 所用 KI 溶液中不应含有 KIO_3 或 I_2 。如果 KI 溶液显黄色, 则应事先用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至无色后再使用。若滴至终点后, 很快又转变为 I_2 -淀粉的蓝色, 表示 KI 与 $K_2Cr_2O_7$ 的反应未进行完全, 应另取溶液重新标定。

② I_2 溶液的配制和标定

用升华法可以制得纯碘, 但由于碘的挥发性及对天平的腐蚀, 不宜在分析天平上称量。而应在托盘天平上称取一定量碘, 加入过量 KI , 置于研钵中, 加少量水研磨, 使 I_2 全部溶解, 然后将溶液稀释, 倾入棕色瓶中于暗处保存。应避免 I_2 溶液与橡皮等有机物接触, 也要防止 I_2 溶液见光遇热, 否则浓度将发生变化。可用已标定好的 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液来标定 I_2 溶液, 也可用 As_2O_3 来标定。 As_2O_3 难溶于水, 但可溶于碱溶液中:



AsO_3^{3-} 与 I_2 的反应式如下:



这个反应是可逆的。在中性或微碱性溶液中 ($pH \approx 8$), 反应能定量地向右边进行。在酸性溶液中, 则 AsO_4^{3-} 氧化 I^- 而析出 I_2 。

2. 碘量法应用示例

a. S^{2-} 或 H_2S 的测定 在酸性溶液中, I_2 能氧化 S^{2-} :



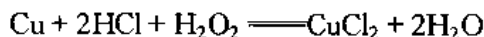
因此可用淀粉为指示剂, 用 I_2 标准溶液滴定 H_2S 。滴定不能在碱性溶液中进行, 否则部分 S^{2-} 将被氧化为 SO_4^{2-} 。



而且 I_2 也会发生歧化反应。

测定气体中的 H_2S 时, 一般用 Cd^{2+} 或 Zn^{2+} 的氨性溶液吸收, 然后加入一定量过量的 I_2 标准溶液, 用 HCl 将溶液酸化, 最后用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定过量的 I_2 , 以淀粉为指示剂。

b. 铜合金中铜的测定 试样可以用 HNO_3 分解,但低价氮的氧化物能氧化 I^- 而干扰测定,故需用浓 H_2SO_4 蒸发将它们除去。也可用 H_2O_2 和 HCl 分解试样:



煮沸以除尽过量的 H_2O_2 ,调节溶液的酸度(通常用 $\text{HAc} - \text{NH}_4\text{Ac}$ 或 NH_4HF_2 等缓冲溶液将溶液的酸度控制为 $\text{pH} = 3.2 \sim 4.0$),加入过量的 KI ,使 I_2 析出:



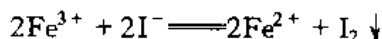
这时, KI 是还原剂、沉淀剂、又是络合剂。

生成的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,以淀粉为指示剂。由于 CuI 沉淀表面吸附 I_2 ,使分析结果偏低。为了减少 CuI 对 I_2 的吸附,可在大部分 I_2 被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定后,加入 NH_4SCN ,使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN :



CuSCN 沉淀吸附 I_2 的倾向小,可以减小误差。

试样中有铁存在时, Fe^{3+} 亦能氧化 I^- 为 I_2 :



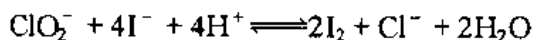
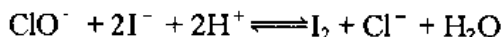
干扰铜的测定。可加入 NH_4HF_2 ,使 Fe^{3+} 生成稳定的 FeF_6^{3-} ,降低了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势,使 Fe^{3+} 不能将 I^- 氧化为 I_2 。

用碘量法测定铜时,最好用纯铜标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,以抵消方法的系统误差。

此法也适用于测定铜矿、炉渣、电镀液及胆矾($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)等试样中的铜。

c. 漂白粉中有效氯的测定 漂白粉的主要成分是 $\text{CaCl}(\text{OCl})$,其它还有 CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 及 CaO 等。漂白粉的质量以能释放出来的氯量来衡量,称为有效氯,以含 Cl 的质量分数表示。

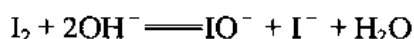
测定漂白粉中的有效氯时,使试样溶于稀 H_2SO_4 介质中,加过量 KI ,反应生成的 I_2 ,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,反应为:



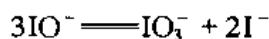
d. 某些有机物的测定 碘量法在有机分析中应用广泛。对于能被碘直接氧化的物质,只要反应速度足够快,就可用直接碘量法进行测定。例如巯基乙酸、四乙基铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ 、抗坏血酸(维生素 C)及安乃近药物等。

间接碘量法的应用更为广泛。例如,于葡萄糖、甲醛、丙酮及硫脲等碱性试

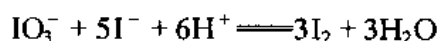
液中,加入一定量过量的 I_2 标准溶液,使有机物被氧化,如葡萄糖分子与 I_2 反应的过程为:



碱液中剩余的 IO^- ,歧化为 IO_3^- 及 I^- :

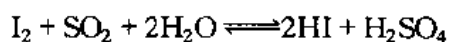


溶液酸化后又析出 I_2

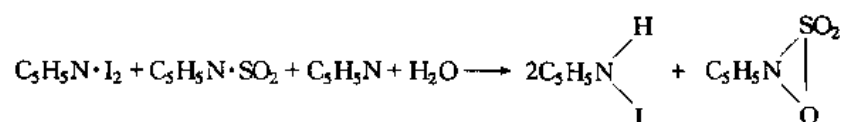


最后以 $Na_2S_2O_3$ 滴定析出的 I_2 。

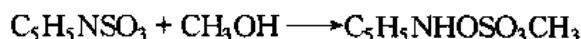
e. 卡尔费休法测定水 卡尔费休(Karl Fischer)法的基本原理是利用 I_2 氧化 SO_2 时,需要定量的 H_2O :



利用此反应,可以测定很多有机物或无机物中的 H_2O 。但上述反应是可逆的,要使反应向右进行,需要加入适当的碱性物质以中和反应后生成的酸,采用吡啶可满足此要求,其反应为



生成的 $C_5H_5NSO_3$ 亦与水发生反应干扰测定,可加入甲醇避免发生副反应:

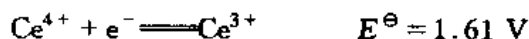


由上述讨论可知,滴定时的标准溶液是含有 I_2 , SO_2 , C_5H_5N 及 CH_3OH 的混合溶液,称为费休试剂。费休试剂具有 I_2 的棕色,与 H_2O 反应时,棕色立即褪去。当溶液中出现棕色时,即到达滴定终点。费休法属于非水滴定法,所有容器都需干燥。1 L 费休试剂在配制和保存过程中,若混入 6 g 水,试剂就会失效。

4.4.4 其他氧化还原滴定法

1. 硫酸铈法

$Ce(SO_4)_2$ 是强氧化剂,在酸性溶液中, Ce^{4+} 与还原剂作用时, Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} ,半反应式如下:



在 $0.5 \sim 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $E^{\ominus'} = 1.44 \sim 1.42 \text{ V}$; 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中, $E^{\ominus'} = 1.28 \text{ V}$, 此时 Cl^- 可使 Ce^{4+} 缓慢地还原为 Ce^{3+} , 因此用 Ce^{4+} 作滴定剂时, 常采用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液。能用 MnO_4^- 滴定的物质, 一般也能用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 滴定。 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液具有下列优点。

- 稳定, 放置较长时间或加热煮沸也不易分解。
- 可由容易提纯的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 直接配制标准溶液, 不必进行标定。
- 可在 HCl 溶液中直接用 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} (与 MnO_4^- 不同)

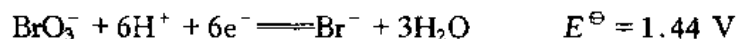


d. Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 时, 只有一个电子的转移, 不生成中间价态的产物, 反应简单, 副反应少。有机物(如乙醇、甘油、糖等)存在时, 用 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 仍可得到准确的结果。

用 Ce^{4+} 作滴定剂时, 可采用 1, 10-邻二氮菲- $\text{Fe}(\text{II})$ 作指示剂。 Ce^{4+} 易水解, 生成碱式盐沉淀, 所以 Ce^{4+} 不适用于在碱性或中性溶液中滴定。

2. 溴酸钾法

KBrO_3 是强氧化剂, 在酸性溶液中, 半反应式如下:



KBrO_3 容易提纯, 在 180°C 烘干后, 可以直接配制标准溶液。 KBrO_3 溶液的浓度也可以用碘量法进行标定。在酸性溶液中, 一定量 KBrO_3 与过量 KI 作用析出 I_2 , 其反应如下:

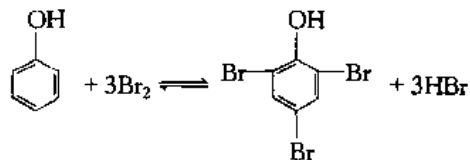


析出的 I_2 可以用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。溴酸钾法常与碘量法配合使用。

溴酸钾法主要用于测定苯酚。通常在苯酚的酸性溶液中加入过量的 KBrO_3 - KBr 标准溶液, 反应如下:



生成的 Br_2 可取代苯酚中的氢:



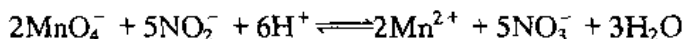
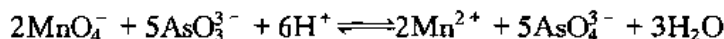
过量的 Br_2 用 KI 还原: $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + \text{I}_2$

析出的 I_2 用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定。

3. 亚砷酸钠 - 亚硝酸钠法

使用 $Na_3AsO_3 - NaNO_2$ 混合溶液进行滴定,可应用于普通钢和低合金钢中锰的测定。

试样用酸分解,锰转化为 Mn^{2+} ,以 $AgNO_3$ 作催化剂,用 $(NH_4)_2S_2O_8$ 将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- ,然后用 $Na_3AsO_3 - NaNO_2$ 混合溶液滴定。



单独用 Na_3AsO_3 溶液滴定 MnO_4^- ,在 H_2SO_4 介质中, $Mn(VII)$ 只被还原为平均氧化数为 +3.3 的 Mn 。而单独用 $NaNO_2$ 溶液滴定 MnO_4^- ,在酸性溶液中, $Mn(VII)$ 可定量地还原为 $Mn(II)$,但 HNO_2 和 MnO_4^- 作用缓慢,而且 HNO_2 不稳定。为此,采用 $Na_3AsO_3 - NaNO_2$ 混合溶液来滴定 MnO_4^- 。此时, NO_2^- 能使 MnO_4^- 定量地还原为 Mn^{2+} , AsO_3^{3-} 能加速反应。测量的结果也较准确。即使如此,仍不能按理论值计算,需用已知含锰量的标准试样来确定 $Na_3AsO_3 - NaNO_2$ 混合溶液对锰的滴定度。

思 考 题

1. 解释下列现象。

- 将氯水慢慢加入到含有 Br^- 和 I^- 的酸性溶液中,以 CCl_4 萃取, CCl_4 层变为紫色。
- $E_{I_2/I^-}^\ominus (0.534 V) > E_{Cu^{2+}/Cu}^\ominus (0.159 V)$,但是 Cu^{2+} 却能将 I^- 氧化为 I_2 。
- 间接碘量法测定铜时, Fe^{3+} 和 AsO_4^{3-} 都能氧化 I^- 析出 I_2 ,因而干扰铜的测定,加入 NH_4HF_2 两者的干扰均可消除。
- Fe^{2+} 的存在加速 $KMnO_4$ 氧化 Cl^- 的反应。
- 以 $KMnO_4$ 滴定 $C_2O_4^{2-}$ 时,滴入 $KMnO_4$ 的红色消失速度由慢到快。
- 于 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液中,加入过量 KI ,以淀粉为指示剂,用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至终点时,溶液由蓝变为绿。

g. 以纯铜标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液时,滴定到达终点后(蓝色消失)又返回到蓝色。

2. 根据标准电势数据,判断下列各论述是否正确:

- 在卤素离子中,除 F^- 外均能被 Fe^{3+} 氧化。
 - 在卤素离子中,只有 I^- 能被 Fe^{3+} 氧化。
 - 金属铈可以将 $Ti(IV)$ 还原至 $Ti(III)$,金属银却不能。
 - 在酸性介质中,将金属铜置于 $AgNO_3$ 溶液里,可以将 Ag^+ 全部还原为金属银。
 - 间接碘量法测定铜时, Fe^{3+} 和 AsO_4^{3-} 都能氧化 I^- 析出 I_2 ,因而干扰铜的测定。
3. 增加溶液的离子强度, Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的条件电势是升高还是降低? 加入 PO_4^{3-} , F^- 或 1,10-邻二氮菲后,情况又如何?

4. 已知在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.68 \text{ V}$ 。1,10-邻二氮菲与 Fe^{3+} , Fe^{2+} 均能形成络合物,加入 1,10-邻二氮菲后,体系的条件电势变为 1.06 V 。试问 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 和 1,10-邻二氮菲形成的络合物中,哪一种更稳定?

5. 已知在酸性介质中, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = 1.45 \text{ V}$, MnO_4^- 被还原至一半时,体系的电势(半还原电位)为多少? 试推出对称电对的半还原电势与它的条件电势间的关系。

6. 试证明在氧化还原反应中,有 H^+ 参加反应和有不对称电对参加反应时,平衡常数计算公式(4-2)及(4-2a)都是适用的。

7. 碘量法中的主要误差来源有哪些? 配制、标定和保存 I_2 及 As_2O_3 标准溶液时,应注意哪些事项?

8. 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度时,是使用间接碘量法,能否采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 直接滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$? 为什么?

9. 用 KMnO_4 为预氧化剂, Fe^{2+} 为滴定剂,试简述测定 Cr^{3+} , VO^{2+} 混合液中 Cr^{3+} , VO^{2+} 的方法原理。

10. 怎样分别滴定混合液中的 Cr^{3+} 及 Fe^{3+} ?

11. 用碘量法滴定含 Fe^{3+} 的 H_2O_2 试液,应注意哪些问题?

12. 用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (以 Ag^+ 催化)或 KMnO_4 等为预氧化剂, Fe^{2+} 或 $\text{NaAsO}_2 - \text{NaNO}_3$ 等为滴定剂,试简述滴定混合液中 Mn^{2+} , Cr^{3+} , VO^{2+} 的方法原理。

13. 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中用 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 时,使用二苯胺磺酸钠为指示剂,误差超过 0.1% ,而加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 后,滴定的终点误差小于 0.1% ,试说明原因。

14. 以电位滴定法确定氧化还原滴定终点时,什么情况下与计量点吻合较好? 什么情况下有较大误差?

习 题

1. 计算 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨溶液中 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}$ 电对的电势。

(-1.04 V)

2. 计算在 1,10-邻二氮菲存在下,溶液含 H_2SO_4 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电势。(忽略离子强度的影响。已知在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中,亚铁络合物 FeR_3^{2+} 与高铁络合物 FeR_3^{3+} 的稳定常数之比 $K_{\text{II}}/K_{\text{III}} = 2.8 \times 10^6$)

(1.15 V)

3. 根据 $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\ominus}$ 和 Hg_2Cl_2 的 K_{sp} , 计算 $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\ominus}$ 。如溶液中 Cl^- 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ 电对的电势为多少?

($0.265 \text{ V}, 0.383 \text{ V}$)

4. 于 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 和 $0.250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 混合溶液中,通入 H_2S 气体使之达到平衡,求此时溶液中 Fe^{3+} 的浓度。已知 H_2S 饱和溶液的浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^{\ominus} = 0.141 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.71 \text{ V}$ 。

($2.51 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

5. 计算说明 Co^{2+} 的氨性溶液(含游离氨的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)敞开在空气中,最终以什么价态及形式存在?(已知: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_6$ 为 2.11, 3.74, 4.79, 5.55, 5.73, 5.11。 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_6$ 为 6.7, 14.0, 20.1, 25.7, 30.8, 33.2。 $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\ominus} = 1.84 \text{ V}$, $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\ominus} = 0.401 \text{ V}$, 反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$)

(提示: $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\ominus} > E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\ominus}$)

(最终为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 形式)

6. 计算 $\text{pH} = 10.0$, 在总浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中, Ag^+/Ag 电对的条件电势。忽略离子强度及形成 AgCl_2^- 络合物的影响。($\text{Ag} - \text{NH}_3$ 络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_2$ 分别为 3.24, 7.05; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} = 0.80 \text{ V}$)

(0.51 V)

7. 分别计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 和 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在 H^+ 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 介质中, 还原一半时的电势。计算结果说明什么?(已知 $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = 1.45 \text{ V}$, $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\ominus} = 1.00 \text{ V}$)

(1.45 V; 1.01 V)

8. 计算 $\text{pH} = 3.0$, 含有未络合 EDTA 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电势。(已知 $\text{pH} = 3.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 10.60$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.77 \text{ V}$)

(0.135 V)

9. 将一块纯铜片置于 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液中。计算溶液达到平衡后的组成。($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} = 0.80 \text{ V}$)

(提示: 首先计算出反应平衡常数)

($[\text{Cu}^{2+}] \approx 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ag}^+] = 2.2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

10. 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} , 计算 25°C 时反应的平衡常数; 若化学计量点时 Fe^{3+} 的浓度为 $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 要使反应定量进行, 所需 H^+ 的最低浓度为多少?($E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\ominus} = 1.33 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.77 \text{ V}$)

($10^{56.9}$, $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

11. 以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 I_2 溶液(含 $\text{KI } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。计算滴定分数为 0.50, 1.00 及 1.50 时体系的电势各为多少?(已知 $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^{\ominus} = 0.545 \text{ V}$, $E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\ominus} = 0.080 \text{ V}$)

(0.507 V, 0.384 V, 0.130 V)

12. 计算在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中, 用 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 时, 化学计量点的电势, 并计算滴定至 99.9% 和 100.1% 时的电势。说明为什么化学计量点前后, 同样改变 0.1%, 电势的变化不相同。若用电位滴定判断终点, 与计算所得化学计量点电势一致吗?($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.68 \text{ V}$; $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} = 0.14 \text{ V}$)

(0.32 V, 0.23 V, 0.50 V)

13. 在 H_2SO_4 介质中, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 时, 若选用变色点电势为 0.94 V 的指示剂, 终点误差为多少?($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.68 \text{ V}$, $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus} =$

1.44 V)

(-0.004%)

14. 用间接碘量法测定铜时, Fe^{3+} 和 AsO_4^{3-} 都能氧化 I^- 而干扰铜的测定, 加入 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HF}_2$ 即能消除 Fe^{3+} 及 AsO_4^{3-} 的干扰。试以计算说明之。($E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^\ominus = 0.559 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.771 \text{ V}$, $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.534 \text{ V}$; HF 的 $K_a = 7.4 \times 10^{-4}$; FeF_6^{3-} 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_3$ 为 5.3, 9.3, 12.0)

(提示: $\text{HF} - \text{F}^-$ 缓冲体系 $[\text{H}^+]$ 计算不能用最简式。 $E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^\ominus = 0.368 \text{ V} < E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.460 \text{ V} < E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$)

15. 计算在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 及 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 介质中以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} , 用二苯胺磺酸钠 (NaIn) 为指示剂时, 终点误差各为多少? (在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中: $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\ominus = 1.44 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.68 \text{ V}$, $E_{\text{In}}^\ominus = 0.84 \text{ V}$; $\lg \beta_{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3} = 3.5$, $\lg \beta_{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = 2.3$)

(-0.19%, -0.01%)

16. 用碘量法测定钢中的硫时, 使硫燃烧成 SO_2 , SO_2 被含有淀粉的水溶液吸收, 再用标准碘溶液滴定。若称取含硫 0.051% 的标准钢样和被测钢样各 500 mg, 滴定标钢中的硫用去碘溶液 11.6 mL, 滴定被测钢样中的硫用去碘溶液 7.00 mL。试用滴定度表示碘溶液的浓度, 并计算被测钢样中硫的质量分数。

(0.0044% / mL, 0.031%)

17. 称取制造油漆的填料红丹 (Pb_3O_4) 0.1000 g, 用盐酸溶解, 在热时加 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 25 mL, 析出 PbCrO_4 :



冷却后过滤, 将 PbCrO_4 沉淀用盐酸溶解, 加入 KI 和淀粉溶液, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定时, 用去 12.00 mL。求试样中 Pb_3O_4 的质量分数。

(0.9141)

18. 测定某试样中锰和钒的含量, 称取试样 1.000 g, 溶解后, 还原为 Mn^{2+} 和 VO^{2+} , 用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定, 用去 2.50 mL。加入焦磷酸 (使 Mn^{3+} 形成稳定的焦磷酸络合物) 继续用上述 KMnO_4 标准溶液滴定生成的 Mn^{2+} 和原有的 Mn^{2+} 到 Mn^{3+} , 用去 4.00 mL。计算试样中锰和钒的质量分数。

(1.48%, 1.27%)

19. 已知 I_2 在水中的溶解度为 $0.00133 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求以 $0.005000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 滴定 50.00 mL 等浓度的 I^- 时, 固体 I_2 刚开始出现沉淀时, 消耗的 Ce^{4+} 为多少毫升? (反应 $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ 的 $K = 708$)

(26.69 mL)

20. Pb_2O_3 试样 1.234 g, 用 20.00 mL $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液处理。这时 Pb(IV) 被还原为 Pb(II) 。将溶液中和后, 使 Pb^{2+} 定量沉淀为 PbC_2O_4 。过滤, 滤液酸化后, 用 $0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定, 用去 10.00 mL。沉淀用酸溶解后, 用同样的 KMnO_4 溶液滴定, 用去 30.00 mL。计算试样中 PbO 及 PbO_2 的质量分数。

(0.3617, 0.1938)

21. 某硅酸盐试样 1.000 g, 用重量法测得 $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 的总量为 0.500 0 g。将沉淀溶解在酸性溶液中, 并将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 然后用 $0.030\,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定, 用去 25.00 mL。计算试样中 FeO 和 Al_2O_3 的质量分数。

(0.323 3, 0.140 7)

22. 今有 25.00 mL KI 溶液, 用 10.00 mL $0.050\,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KIO_3 溶液处理后, 煮沸溶液以除去 I_2 。冷却后, 加入过量 KI 溶液使之与剩余的 KIO_3 反应, 然后将溶液调至中性。析出的 I_2 用 $0.100\,8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 用去 21.14 mL, 计算 KI 溶液的浓度。

(0.028 96 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

23. 某一难被酸分解的 $\text{MnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 矿石 2.000 g, 用 Na_2O_3 熔融后, 得到 Na_2MnO_4 和 Na_2CrO_4 溶液。煮沸浸取液以除去过氧化物。酸化溶液, 这时 MnO_4^{2-} 歧化为 MnO_4^- 和 MnO_2 , 滤去 MnO_2 。滤液用 $0.100\,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO_4 溶液 50.00 mL 处理, 过量 FeSO_4 用 $0.010\,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定, 用去 18.40 mL。 MnO_2 沉淀用 $0.100\,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO_4 溶液 10.00 mL 处理, 过量 FeSO_4 用 $0.010\,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定, 用去 8.24 mL。求矿样中 MnO 和 Cr_2O_3 的质量分数。

(3.13%, 1.44%)

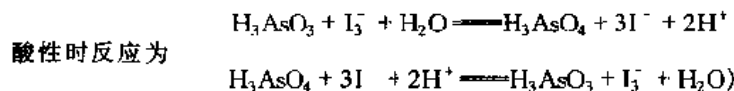
24. 称取某试样 1.000 g, 将其中的铵盐在催化剂存在下氧化为 NO , NO 再氧化为 NO_2 , NO_2 溶于水后形成 HNO_3 。此 HNO_3 用 $0.010\,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定, 用去 20.00 mL。求试样中 NH_3 的质量分数。

(提示: NO_2 溶于水时, 发生歧化反应 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}\uparrow$)

(0.51%)

25. 称取含有 As_2O_3 和 As_2O_5 试样 1.500 0 g, 处理为 AsO_3^{3-} 和 AsO_4^{3-} 的溶液, 然后调节溶液为弱碱性。以淀粉为指示剂, 用 $0.050\,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘溶液滴定至终点, 消耗 30.00 mL。将此溶液用盐酸调节至酸性并加入过量 KI 溶液, 释放出的 I_2 仍以淀粉为指示剂, 再以 $0.300\,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 消耗 30.00 mL。计算试样中 As_2O_3 和 As_2O_5 的质量分数。

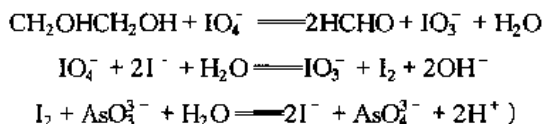
(提示: 弱碱性时滴定三价砷, 反应如下)



(9.89%, 22.98%)

26. 移取一定体积的乙二醇试液, 用 50.00 mL 高碘酸盐溶液处理。待反应完全后, 将混合液调节至 $\text{pH}=8.0$, 加入过量 KI , 释放出的 I_2 以 $0.050\,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚砷酸盐溶液滴定至终点时, 消耗 14.30 mL。而 50.00 mL 该高碘酸盐的空白溶液在 $\text{pH}=8.0$ 时, 加入过量 KI , 释放出的 I_2 所消耗等浓度的亚砷酸盐溶液为 40.10 mL。计算试液中含乙二醇的质量(mg)。

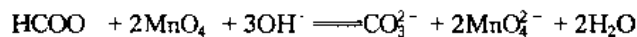
(提示: 反应为)



(80.04 mg)

27. 移取 20.00 mL HCOOH 和 HAc 的混合溶液,以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定至终点时,共消耗 25.00 mL。另取上述溶液 20.00 mL,准确加入 $0.02500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 强碱性溶液 50.00 mL。使其反应完全后,调节至酸性,加入 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{2+} 标准溶液 40.00 mL,将剩余的 MnO_4^- 及 MnO_4^{2-} 歧化生成的 MnO_4^- 和 MnO_2 全部还原至 Mn^{2+} ,剩余的 Fe^{2+} 溶液用上述 KMnO_4 标准溶液滴定,至终点时消耗 24.00 mL。计算试液中 HCOOH 和 HAc 的浓度各为多少?

(提示:在碱性溶液中反应为



酸化后



($0.03125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $0.09375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

第5章

重量分析法和沉淀滴定法

5.1 重量分析法概述

5.1.1 重量分析法的分类和特点

在重量分析中,一般是先用适当的方法将被测组分与试样中的其他组分分离后,转化为一定的称量形式,然后称重,由称得的物质的质量计算该组分的含量。

根据被测组分与其他组分分离方法的不同,重量分析法分为下述三种方法。

1. 沉淀法

沉淀法是重量分析法中的主要方法。这种方法是将被测组分以微溶化合物的形式沉淀出来,再将沉淀过滤、洗涤、烘干或灼烧,最后称重并计算其含量。

2. 气化法(又称为挥发法)

利用物质的挥发性,通过加热或其他方法使试样中的待测组分挥发逸出,然后根据试样质量的减少计算该组分的含量;或者当该组分逸出时,选择适当吸收剂将它吸收,然后根据吸收剂质量的增加计算该组分的含量。

3. 电解法

利用电解原理,用电子作沉淀剂使金属离子在电极上还原析出,然后称量,求得其含量。

重量分析法作为一种经典的化学分析方法,近年来有关文献报道已大为减少。但是,重量分析法直接用分析天平称量而获得分析结果,不需要与标准试样或基准物质进行比较。重量法的准确度较高,但耗时多、周期长。目前,常量的

硅、硫、镍等元素的精确测定仍多采用重量法。

5.1.2 重量分析对沉淀形式和称量形式的要求

利用沉淀反应进行重量分析时,通过加入适当的沉淀剂,使被测组分以适当的沉淀形式析出,然后过滤、洗涤,再将沉淀烘干或灼烧成“称量形式”称重。沉淀形式和称量形式可能相同,也可能不相同。例如,用 BaSO_4 重量法测定 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} 时,沉淀形式和称量形式都是 BaSO_4 ,两者相同;而用草酸钙重量法测定 Ca^{2+} 时,沉淀形式是 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,灼烧后转化为 CaO 形式称重,两者不同。

重量分析对沉淀形式的要求:

- 沉淀的溶解度必须很小,这样才能保证被测组分沉淀完全。
- 沉淀应易于过滤和洗涤。为此,希望尽量获得粗大的晶形沉淀。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。
- 沉淀力求纯净,尽量避免其他杂质的玷污。
- 沉淀应易于转化为称量形式。

重量分析对称量形式的要求:

- 称量形式必须有确定的化学组成,这是计算分析结果的依据。
- 称量形式必须十分稳定,不受空气中水分、 CO_2 和 O_2 等的影响。
- 称量形式的摩尔质量要大,待测组分在称量形式中含量要小,以减小称量的相对误差,提高测定的准确度。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 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。

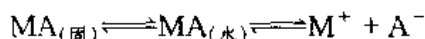
5.2 沉淀的溶解度及其影响因素

利用沉淀反应进行重量分析时,要求沉淀反应进行完全,一般可根据沉淀溶解度的大小来衡量。通常,在重量分析中要求被测组分在溶液中的残留量在 0.000 1 g 以内,即小于分析天平的称量允许误差。但是,很多沉淀不能满足这个条件。例如,在 1 000 mL 水中, BaSO_4 的溶解度为 0.002 3 g,故沉淀的溶解损失是重量分析法误差的重要来源之一。因此,在重量分析中,必须了解各种影响沉淀溶解度的因素。

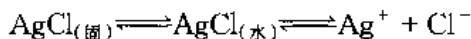
5.2.1 溶解度、溶度积和条件溶度积

当水中存在 1:1 型微溶化合物 MA 时,MA 溶解并达到饱和状态后,有下列

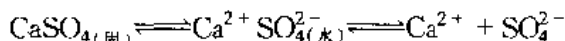
平衡关系:



在水溶液中,除了 M^+ , A^- 外,还有未解离的分子状态的 MA 。例如, AgCl 溶于水:



对于有些物质可能是离子化合物 ($\text{M}^+ \text{A}^-$), 如 CaSO_4 溶于水:



根据 $\text{MA}_{(\text{固})}$ 和 $\text{MA}_{(\text{水})}$ 之间的沉淀平衡, 得到

$$\frac{a_{\text{MA}(\text{水})}}{a_{\text{MA}(\text{固})}} = s^0 \text{ (平衡常数)}$$

因纯固体物质的活度等于 1, 故

$$a_{\text{MA}(\text{水})} = s^0$$

可见溶液中分子状态或离子对化合物状态 $\text{MA}_{(\text{水})}$ 的浓度为一定常数, 等于 s^0 。 s^0 称为该物质的固有溶解度或分子溶解度。各种微溶化合物的固有溶解度相差颇大, 一般在 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。但是, 也有一些化合物具有相当大的固有溶解度。例如, 25°C 时 HgCl_2 在水中的实际溶解度 (总溶解度) 为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而按照 HgCl_2 的溶度积 (2×10^{-14}) 计算, 其溶解度仅为 $1.35 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这就说明在 HgCl_2 的饱和溶液中, 绝大部分是以没有解离的中性 HgCl_2 分子形式存在, 一种微溶化合物的溶解度, 应该是所有溶解出来的组分的浓度的总和。例如, HgCl_2 的溶解度, 应是溶解于溶液中的 Hg^{2+} , HgCl^+ , HgCl_2 等组分的浓度的总和, 即

$$s = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] \approx [\text{Hg}^{2+}] + s^0$$

因此, 若溶液中不存在其他副反应, 微溶化合物 MA 的溶解度 s 等于固有溶解度和 M^+ (或 A^-) 离子浓度之和, 即

$$s = s^0 + [\text{M}^+] = s^0 + [\text{A}^-] \quad (5-1)$$

当微溶化合物 MA 溶解于水中, 如果除简单的水合离子外, 其他各种形式的化合物均可忽略, 则根据 MA 在水溶液中的沉淀平衡关系, 得到

$$a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{A}^-} = K_{\text{sp}}^0 \quad (5-2)$$

K_{sp}^0 为该微溶化合物的活度积常数, 简称活度积。又因

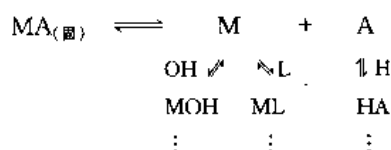
$$a_{M^+} \cdot a_{A^-} = \gamma_{M^+} [M^+] \cdot \gamma_{A^-} [A^-] = \gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-} \cdot K_{sp} = K_{sp}^0$$

$$\text{故} \quad K_{sp} = [M^+][A^-] = \frac{K_{sp}^0}{\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-}} \quad (5-3)$$

K_{sp} 称为微溶化合物的溶度积常数,简称溶度积。

在分析化学中,由于微溶化合物的溶解度一般都很小,溶液中的离子强度不大,故通常不考虑离子强度的影响。附录表17中所列微溶化合物的溶度积,均为活度积,应用时一般作为溶度积,不加区别。但在溶液中有强电解质存在,离子强度较大时,则应从相应的活度系数计算该条件下的 K_{sp} ,这时 K_{sp} 和 K_{sp}^0 可能相差较大。

对于形成MA沉淀的主反应,还可能存在着多种副反应:



此时,溶液中金属离子总浓度 $[M']$ 和沉淀剂总浓度 $[A']$ 分别为:

$$[M'] = [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [M(OH)] + [M(OH)_2] + \cdots$$

$$[A'] = [A] + [HA] + [H_2A] + \cdots$$

引入相应的副反应系数 α_M, α_A , 则

$$K_{sp} = [M][A] = \frac{[M']}{\alpha_M \alpha_A} \frac{[A']}{\alpha_M \alpha_A} = \frac{K'_{sp}}{\alpha_M \alpha_A} \quad (5-4)$$

$$\text{即} \quad K'_{sp} = [M'][A'] = K_{sp} \alpha_M \alpha_A$$

K'_{sp} 称为条件溶度积。由此可见,由于副反应的发生,使条件溶度积 K'_{sp} 大于 K_{sp} 。

5.2.2 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、络合效应等。此外,温度、介质、晶体结构和颗粒大小也对溶解度有影响。现分别加以讨论。

1. 同离子效应

组成沉淀晶体的离子称为构晶离子。当沉淀反应达到平衡后,如果向溶液中加入适当过量的含有某一构晶离子的试剂或溶液,则沉淀的溶解度减小,这就是同离子效应。

例如,25℃时, BaSO_4 在水中的溶解度为

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

如果使溶液中的 SO_4^{2-} 增至 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 BaSO_4 的溶解度为

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

即 BaSO_4 的溶解度减少至万分之一。

在实际工作中,通常利用同离子效应,即加大沉淀剂的用量,使被测组分沉淀完全。但沉淀剂加得太多,有时可能引起盐效应、酸效应及络合效应等副反应,反而使沉淀的溶解度增大。一般情况下,沉淀剂过量 50%~100% 是合适的,如果沉淀剂不是易挥发的,则以过量 20%~30% 为宜。

2. 盐效应

实验结果表明,在 KNO_3 , NaNO_3 等强电解质存在的情况下, PbSO_4 , AgCl 的溶解度比在纯水中为大。这种由于加入了强电解质使沉淀溶解度增大的现象,称为盐效应。

沉淀平衡和其他平衡一样,严格来说,应该用活度来处理有关平衡问题。式(5-2)及式(5-3)说明了溶度积和活度积的区别和联系。如果不是 1:1 类型的微溶化合物,根据具体情况,也可推导出相应的关系式。

例 1 计算在 $0.0080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 溶液中 BaSO_4 的溶解度。

$$\text{解 } I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{Mg}^{2+}} \times 2^2 + c_{\text{Cl}^-} \times 1^2 + c_{\text{Ba}^{2+}} \times 2^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \times 2^2)$$

$$\approx \frac{1}{2} (0.0080 \times 2^2 + 0.016 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由附录查得 Ba^{2+} 的 a 值为 500, SO_4^{2-} 的 a 值为 400, 活度系数为

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \approx 0.56, \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \approx 0.55。$$

设 BaSO_4 在 $0.0080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 溶液中的溶解度为 s , 则

$$\begin{aligned} s = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] &= \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^0}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}} \\ &= \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.56 \times 0.55}} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

盐效应增大沉淀的溶解度。构晶离子的电荷愈高,影响也愈严重。这是因为高价离子的活度系数受离子强度的影响较大的缘故。由表 5-1 可以看出,当溶液中 KNO_3 的浓度由 0 增加至 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AgCl 的溶解度只增大 12%, 而 BaSO_4 的溶解度却增大 70%。

由于盐效应的存在,利用同离子效应降低沉淀溶解度,应考虑到盐效应的影响,即沉淀剂不能过量太多,否则将使沉淀的溶解度增大,不能达到预期的效果。

表 5-2 是 PbSO_4 在 Na_2SO_4 溶液中溶解度的变化情况。

表 5-1 AgCl 和 BaSO_4 在 KNO_3 溶液中的溶解度 (25°C)
(s_0 为在纯水中的溶解度, s 为在 KNO_3 溶液中的溶解度)

KNO_3 的浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	AgCl 溶解度 $s/10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	s/s_0	KNO_3 的浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	BaSO_4 的溶解度 $s/10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	s/s_0
0.000	1.278(s_0)	1.00	0.000	0.96(s_0)	1.00
0.001 00	1.325	1.04	0.001 00	1.16	1.21
0.005 00	1.385	1.08	0.005 00	1.42	1.48
0.010 0	1.427	1.12	0.010 0	1.63	1.70
			0.036 0	2.35	2.45

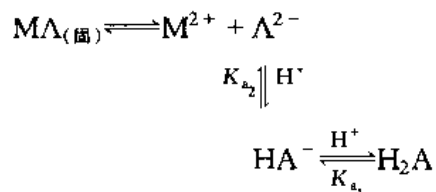
表 5-2 PbSO_4 在 Na_2SO_4 溶液中的溶解度

Na_2SO_4 的浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.001	0.01	0.02	0.04	0.100	0.200
PbSO_4 溶解度 $s/10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.15	0.024	0.016	0.014	0.013	0.016	0.019

3. 酸效应

溶液酸度对沉淀溶解度的影响,称为酸效应。酸度对沉淀溶解度的影响是比较复杂的。

例如,二元弱酸 H_2A 形成的盐 MA ,在溶液中有下列平衡:



当溶液中的 H^+ 浓度增大时,平衡向右移动,生成 HA^- ; H^+ 浓度更大时,甚至生成 H_2A ,破坏了 MA 的沉淀平衡,使 MA 进一步溶解,甚至全部溶解。

设 MA 的溶解度为 $s(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$,则

$$[\text{M}^{2+}] = s$$

$$[\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] = c_{\text{A}^{2-}} = s$$

$$\alpha_{\text{A}(\text{H})} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2$$

根据溶度积计算公式,得到

$$K'_{sp} = K_{sp} \alpha_{A(H)} \\ s = [M^{2+}] = c_{A^{2-}} = \sqrt{K'_{sp}} \quad (5-5)$$

例2 比较 CaC_2O_4 在 pH 为 4.00 和 2.00 的溶液中的溶解度。

解 设 CaC_2O_4 在 pH=4.00 的溶液中的溶解度为 s , 已知 $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-9}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a_1} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5}$, 此时

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 \\ = 2.56$$

故 $s = \sqrt{2.0 \times 10^{-9} \times 2.56} = 7.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

同理, 设 CaC_2O_4 在 pH=2.00 的溶液中的溶解度为 s' , 由计算求得

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})} = 185$$

故 $s' = \sqrt{2.0 \times 10^{-9} \times 185} = 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由上述计算可知 CaC_2O_4 在 pH=2.00 的溶液中的溶解度比在 pH=4.00 的溶液中的溶解度约大 10 倍。

例3 计算在 pH=3.00, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 总浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中 CaC_2O_4 的溶解度。

解 在这种情况下, 需同时考虑酸效应和同离子效应的影响。设 CaC_2O_4 的溶解度为 s , 则

$$[\text{Ca}^{2+}] = s \\ c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0.010 + s \approx 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

通过计算求得 pH=3.00 时, $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})} = 17.2$, 故

$$K'_{sp} = K_{sp} \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2.0 \times 10^{-9} \times 17.2 = 3.4 \times 10^{-8}$$

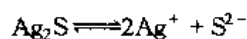
$$K'_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = s \times 0.010$$

$$s = \frac{K'_{sp}}{0.010} = \frac{3.4 \times 10^{-8}}{0.010} = 3.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

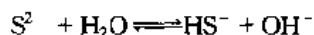
例4 考虑 S^{2-} 的水解, 计算 Ag_2S 在纯水中的溶解度。

$$K_{sp} = 2.0 \times 10^{-49}, \text{H}_2\text{S} \text{ 的 } K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-7}, K_{a_2} = 7.1 \times 10^{-15}$$

解 已知 Ag_2S 在水溶液中按下式解离



Ag_2S 溶解出来的 S^{2-} 在溶液中有下列平衡关系



由于 Ag_2S 的溶解度很小, 所以溶液中 S^{2-} 的浓度也很小, S^{2-} 水解所产生的 OH^- 浓度可以忽略不计, 溶液的 pH 就是纯水的 pH, 等于 7。但是, 由于 S^{2-} 水解, 使 Ag_2S 的溶解度增大, 设其溶解度为 s , 则

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 2s \\ c_{\text{S}^{2-}} &= [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = s \\ \alpha_{\text{S}(\text{H})} &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 = 2.5 \times 10^7 \\ K'_{\text{sp}} &= K_{\text{sp}} \alpha_{\text{S}(\text{H})} = [\text{Ag}^+]^2 c_{\text{S}^{2-}} = (2s)^2 \cdot s \\ s &= \sqrt[3]{\frac{K'_{\text{sp}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2.0 \times 10^{-49} \times 2.5 \times 10^7}{4}} = 1.1 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

应当指出, 当弱酸盐沉淀在水中的溶解度较大, 而弱酸根离子的碱性又较强时, 它所产生的 OH^- 浓度可视为等于溶解度 s , 以便进行近似处理, 例如 MnS 在纯水中的溶解度的计算, 即可如此处理。

酸效应对于不同类型沉淀的影响情况不一样。通常, 对于弱酸盐沉淀, 例如 CaC_2O_4 , CaCO_3 , CdS , MgNH_4PO_4 等, 应在较低的酸度下进行沉淀。如果沉淀本身是弱酸, 如硅酸 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 钨酸 ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 等, 易溶于碱, 则应在强酸性介质中进行沉淀。如果沉淀是强酸盐, 如 AgCl 等, 在酸性溶液中进行沉淀时, 溶液的酸度对沉淀的溶解度影响不大。对于硫酸盐沉淀, 由于 H_2SO_4 的 K_{a_2} 不大, 所以溶液的酸度太高时, 沉淀的溶解度也随之增大, 其中, 还伴随有盐效应的影响。例如, 用 H_2SO_4 沉淀 Pb^{2+} 时, 就出现这种情况, 如表 5-3 所示。

表 5-3 PbSO_4 在不同浓度的 H_2SO_4 溶液中的溶解度 (25℃)

H_2SO_4 浓度 $c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	1×10^{-3}	2.5×10^{-2}	0.55	1~4.5	7	18
PbSO_4 溶解度 $\rho / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	38.2	8.0	2.5	1.6	1.2	11.5	40

由表 5-3 可知, 当溶液中 H_2SO_4 的浓度大于 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PbSO_4 的溶解度迅速增大。这主要是酸效应的影响。因为当溶液的酸度增大时, 由于形成 HSO_4^- 而使沉淀溶解:



在酸度较高的溶液中, BaSO_4 的溶解度增大, 也是由于这个原因。

4. 络合效应

进行沉淀反应时, 若溶液中存在有能与构晶离子生成可溶性络合物的络合剂, 则反应向沉淀溶解的方向进行, 影响沉淀的完全程度, 甚至不产生沉淀, 这种影

响称为络合效应。

络合效应对沉淀溶解度的影响,与络合剂的浓度及络合物的稳定性有关。络合剂的浓度愈大,生成的络合物愈稳定,沉淀的溶解度愈大。

进行沉淀反应时,有时沉淀剂本身就是络合剂,那末,反应中既有同离子效应,降低沉淀的溶解度,又有络合效应,增大沉淀的溶解度。如果沉淀剂适当过量,同离子效应起主导作用,沉淀的溶解度降低;如果沉淀剂过量太多,则络合效应起主导作用,沉淀的溶解度反而增大。表 5-4 列出 AgCl 沉淀在不同浓度的 NaCl 溶液中的溶解度。

表 5-4 AgCl 在不同浓度的 NaCl 溶液中的溶解度

过量 NaCl 浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	AgCl 溶解度 $s/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	过量 NaCl 浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	AgCl 溶解度 $s/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	1.3×10^{-5}	8.8×10^{-2}	3.6×10^{-6}
3.9×10^{-3}	7.2×10^{-7}	3.5×10^{-1}	1.7×10^{-5}
9.2×10^{-3}	9.1×10^{-7}	5×10^{-1}	2.8×10^{-5}
3.6×10^{-2}	1.9×10^{-6}		

对于微溶化合物 MA 的沉淀平衡,如溶液中同时有络合剂 L 存在,并能形成逐级络合物 $\text{ML}_1, \text{ML}_2, \dots, \text{ML}_n$, 则根据物料平衡,得到

$$\begin{aligned} s &= [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_n] \\ &= [\text{M}] + \beta_1[\text{M}][\text{L}] + \beta_2[\text{M}][\text{L}]^2 + \dots + \beta_n[\text{M}][\text{L}]^n \\ &= \frac{K_{\text{sp}}}{s}(1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \dots + \beta_n[\text{L}]^n) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{故 } s &= \sqrt{K_{\text{sp}}(1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \dots + \beta_n[\text{L}]^n)} \\ &= \sqrt{K_{\text{sp}}\alpha_{\text{M}(\text{L})}} \end{aligned} \quad (5-6)$$

如 M 与 L 仅能形成 ML 的络合物,则

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}}(1 + \beta[\text{L}])} \quad (5-7)$$

当 β 值较大,且络合剂的浓度又不是很小时,式(5-7)可简化为

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}}\beta[\text{L}]}$$

当有副反应时, β 为条件稳定常数,相应的, $[\text{L}]$ 则为 $[\text{L}']$ 。

对于氢氧化物沉淀,若有氢氧基络合物形成时,原则上可按式(5-6),(5-7)计算其溶解度。但对于 $\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Th}^{4+}$ 等容易形成多核氢氧基络合物的离

子,情况更复杂一些。例如, Fe^{3+} 在水溶液中常形成 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 等络合物,其中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的浓度即固有溶解度。此时得到

$$\begin{aligned}s &= s^0 + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] \\&= s^0 + [\text{Fe}^{3+}] + \beta_1[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-] + \beta_2[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^2 + 2\beta_{22}[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{OH}^-]^2\end{aligned}$$

式中 β_{22} 为 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 的形成常数。

例5 计算 AgI 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 中的溶解度。

解 已知 $K_{\text{sp}} = 9.0 \times 10^{-17}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $\lg K_1 = 3.2$, $\lg K_2 = 3.8$ 。由于生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 及 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, 使 AgI 溶解度增大。设其溶解度为 s , 则

$$\begin{aligned}[\text{I}^-] &= s \\[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] &= c_{\text{Ag}^+} = s\end{aligned}$$

根据副反应系数 $\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}$ 值的计算公式,求得

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} - \frac{c_{\text{Ag}^+}}{[\text{Ag}^+]} &= 1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 \\&= 1 + 10^{3.2} \times 10^{-2.00} + 10^{3.2} \times 10^{3.8} \times (10^{-2.00})^2 \\&= 1.0 \times 10^3\end{aligned}$$

在以上计算过程中,考虑到 AgI 的溶解度很小,而 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的稳定常数又不是很大,因此在形成络合物时消耗 NH_3 的浓度很小,可以忽略不计,根据(5-6)式,得

$$\begin{aligned}s &= \sqrt{K_{\text{sp}} \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}} \\&= \sqrt{9.0 \times 10^{-17} \times 1.0 \times 10^3} \\&= 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

5. 影响沉淀溶解度的其他因素

a. 温度的影响 沉淀的溶解反应绝大部分是吸热反应。因此,沉淀的溶解度一般随温度的升高而增大。图5-1列出了温度对于 BaSO_4 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 AgCl 的溶解度的影响。由此可见,沉淀的性质不同,其影响程度也不一样。

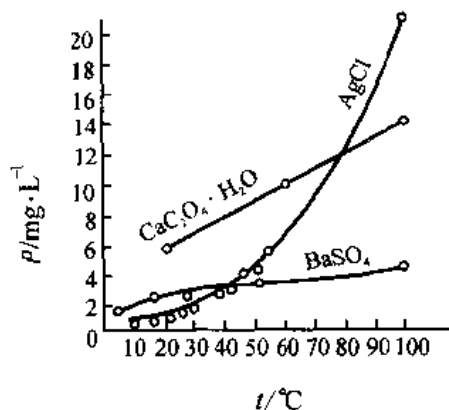


图5-1 温度对几种沉淀溶解度的影响

b. 溶剂的影响 无机物沉淀大部分是离子型晶体,它们在水中的溶解度一

般比在有机溶剂中大一些^①。例如, PbSO_4 沉淀在水中的溶解度为 4.5 mg/100 mL, 而在 30% 乙醇的水溶液中, 溶解度降低为 0.23 mg/100 mL。在分析化学中, 经常于水溶液中加入乙醇、丙酮等有机溶剂来降低沉淀的溶解度。

应该指出, 当采用有机沉淀剂时, 所得沉淀在有机溶剂中的溶解度一般较大。

c. 沉淀颗粒大小的影响 同一种沉淀, 晶体颗粒大, 溶解度小; 晶体颗粒小, 溶解度大。例如, SrSO_4 沉淀, 晶粒直径为 0.05 μm 时, 溶解度为 $6.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 当晶粒直径减小至 0.01 μm 时, 溶解度为 $9.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 增大约 50%。

d. 形成胶体溶液的影响 进行沉淀反应特别是无定形沉淀反应时, 如果条件掌握不好, 常会形成胶体溶液, 甚至使已经凝聚的胶状沉淀还会因“胶溶”作用而重新分散在溶液中。胶体微粒很小, 极易透过滤纸而引起损失, 因此应防止形成胶体溶液。将溶液加热和加入大量电解质, 对破坏胶体和促进胶凝作用甚为有效。

e. 沉淀析出形态的影响 有许多沉淀, 初生成时为“亚稳态”, 放置后逐渐转化为“稳定态”。亚稳态沉淀的溶解度比稳定态大, 所以沉淀能自发地由亚稳态转化为稳定态。例如, 初生的 CoS 沉淀为 α 型, 其 K_{sp} 为 4×10^{-20} , 经放置后, 转化为 β 型, K_{sp} 为 7.9×10^{-24} 。

5.3 沉淀的类型和沉淀的形成过程

5.3.1 沉淀的类型

沉淀按其物理性质不同, 可粗略地分为两类: 一类是晶形沉淀; 另一类是无定形沉淀。无定形沉淀又称为非晶形沉淀或胶状沉淀。 BaSO_4 是典型的晶形沉淀, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是典型的无定形沉淀。 AgCl 是一种凝乳状沉淀, 按其性质来说, 介于两者之间。它们的最大差别是沉淀颗粒的大小不同。颗粒最大的是晶形沉淀, 其直径约 0.1~1 μm ; 无定形沉淀的颗粒很小, 直径一般小于 0.02 μm ; 凝乳状沉淀的颗粒大小介于两者之间。

应该指出, 从沉淀的颗粒大小来看, 晶形沉淀最大, 无定形沉淀最小, 然而从整个沉淀外形来看, 由于晶形沉淀是由较大的沉淀颗粒组成, 内部排列较规则, 结构紧密, 所以整个沉淀所占的体积是比较小的, 极易沉降于容器的底部。无定形沉淀是由许多疏松聚集在一起的微小沉淀颗粒组成的, 沉淀颗粒的排列杂乱

^① 少数无机化合物在有机溶剂中的溶解度较在水中的溶解度为大, 如 LiI , LiClO_4 在乙醇中的溶解度较在水中的溶解度大 1.5~2 倍。碱土金属的高氯酸盐也有这种情况。

无章,其中又包含大量数目不定的水分子,所以是疏松的絮状沉淀,整个沉淀体积庞大,不像晶形沉淀那样能很好地沉降在容器的底部。

在重量分析中,最好能获得晶形沉淀。晶形沉淀有粗晶形沉淀和细晶形沉淀之分。粗晶形沉淀有 MgNH_4PO_4 等;细晶形沉淀有 BaSO_4 等。如果是无定形沉淀,则应注意掌握好沉淀条件,以改善沉淀的物理性质。

沉淀的颗粒大小,与进行沉淀反应时构晶离子的浓度有关。例如,在一般情况下,从稀溶液中沉淀出来的 BaSO_4 是晶形沉淀。但是,如以乙醇和水为混合溶剂,将浓的 $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ 溶液和 MnSO_4 溶液混合,得到的却是凝乳状的 BaSO_4 沉淀。此外,沉淀颗粒的大小,也与沉淀本身的溶解度有关。

槐氏(Von Weimarn)根据有关实验现象,综合了一个经验公式,它指出,沉淀的分散度(表示沉淀颗粒大小)与溶液的相对过饱和程度有关,即

$$\text{分散度} = K \times \frac{c_Q - s}{s} \quad (5-8)$$

式中: c_Q 为加入沉淀剂瞬间沉淀物质的浓度; s 为开始沉淀时沉淀物质的溶解度; $c_Q - s$ 为沉淀开始瞬间的过饱和度,它是引起沉淀作用的动力; $\frac{c_Q - s}{s}$ 为沉淀开始瞬间的相对过饱和度; K 为常数,它与沉淀的性质、介质及温度等因素有关。由式(5-8)可知,溶液的相对过饱和度愈大,分散度也愈大,形成的晶核数目就愈多,得到的是小晶形沉淀。反之,溶液的相对过饱和度较小,分散度也较小,形成的晶核数目就较少,则晶核形成速度较慢,得到的是大晶形沉淀。

5.3.2 沉淀的形成过程

前人对沉淀过程从热力学和动力学两方面都做了大量的研究工作,但由于沉淀的形成是一个非常复杂的过程,目前仍没有成熟的理论。上述槐氏公式仅仅是一个经验公式,它只能定性地解释某些沉淀现象。有关沉淀机理的深入了解,有待进一步研究。

关于晶形沉淀的形成,目前研究得比较多。一般认为在沉淀过程中,首先是构晶离子在过饱和溶液中形成晶核,然后进一步成长为按一定晶格排列的晶形沉淀。

晶核的形成有两种情况:一种是均相成核作用;一种是异相成核作用。所谓均相成核作用,是指构晶粒子在过饱和溶液中,通过离子的缔合作用,自发地形成晶核。所谓异相成核作用,是指溶液中混有固体微粒,在沉淀过程中,这些微粒起着晶种的作用,诱导沉淀的形成。

BaSO_4 的均相成核是在过饱和溶液中,由于静电作用, Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 缔合为离子对 ($\text{Ba}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$), 离子对进一步结合 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} , 形成离子群,当离子群成

长到一定大小时,就成为晶核。实验证明, BaSO_4 的晶核由 8 个构晶离子组成。不同的沉淀,组成晶核的离子数目不一样。例如, Ag_2CrO_4 的晶核由 6 个构晶离子组成, CaF_2 的晶核由 9 个构晶离子组成。

但是,在一般情况下,溶液中不可避免地混有不同数量的固体微粒,它们的存在,对沉淀的形成起诱导作用,因此,它们起着晶种的作用。例如,沉淀 BaSO_4 时,如果是在用通常方法洗涤过的烧杯中进行,每立方毫米溶液约有 2 000 个沉淀微粒;如果烧杯用蒸气处理,同样的溶液每立方毫米中约有 100 个沉淀微粒。现已证实,烧杯壁上常有能被蒸气处理而部分除去的针状微粒,它们在沉淀反应进行时起晶种作用。此外,试剂、溶剂、灰尘都会引入杂质,即使是分析纯试剂,也含有约 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的微溶性杂质。这些微粒的存在,也起着晶种作用。

由此可见,在进行沉淀反应时,异相成核作用总是存在的。在某些情况下,溶液中可能只有异相成核作用。这时,溶液中的“晶核”数目,取决于溶液中混入固体微粒的数目,而不再形成新的晶核。也就是说,最后得到的晶粒数目,就是原有“晶核”数目。很明显,在这种情况下,由于“晶核”数目基本恒定,所以随着构晶离子浓度的增加,晶体将成长得大一点,而不增加新的晶体。但是,当溶液的相对过饱和度较大时,构晶离子本身也可以形成晶核,这时,既有异相成核作用,又有均相成核作用。如果继续加入沉淀剂,将有新的晶核形成,使获得的沉淀晶粒数目多而颗粒小。

不同的沉淀,形成均相成核作用时所需的相对过饱和程度不一样。溶液的相对过饱和度愈大,愈易引起均相成核作用。图 5-2 是沉淀 BaSO_4 时晶核的数目与溶液浓度的关系曲线。从中可以看到,开始沉淀时,若溶液中 BaSO_4 的瞬时浓度在约 $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,由于此时溶液中含有大量的不溶微粒,故主要为异相成核作用,而其晶核的数目基本不变。当 BaSO_4 的瞬时浓度继续增大至 $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时,晶核数目激增,显然,这是均相成核作用引起的。曲线上出现的转折点,相当于沉淀反应由异相成核作用转化为既有异相成核作用又有均相成核作用。根据图 5-2,可以求得沉淀 BaSO_4 时转折点处 c_Q 与 s 的比值,即临界 c_Q/s 为:

$$\frac{c_Q}{s} \approx \frac{10^{-2}}{10^{-5}} = 1\,000$$

一种沉淀的临界 c_Q/s 值越大,表明该沉淀越不易均相成核,即它只有在较大的相对过

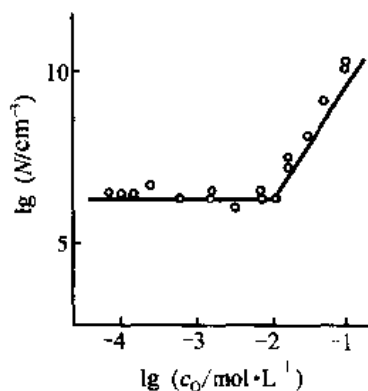


图 5-2 沉淀 BaSO_4 时,溶液浓度 $c_Q(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 与晶核数目(N)的关系

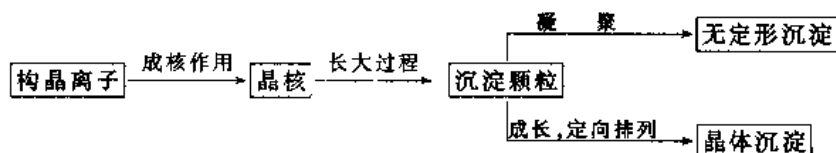
饱和度的情况下,才出现均相成核作用。不同的沉淀,其临界 c_Q/s 不一样,如表 5-5 所示,这是由沉淀的性质所决定的。根据临界 c_Q/s 的大小,可初步判断沉淀的类型。例如, BaSO_4 和 AgCl 的溶解度很接近,但开始发生均相成核作用时所需要的临界 c_Q/s 不同,前者为 1 000,后者仅为 5.5。因此,在通常情况下, AgCl 的均相成核作用比较显著,故生成的是晶核数目多而颗粒小的凝乳状沉淀, BaSO_4 则相反,生成的是晶形沉淀。控制相对过饱和度在临界值以下,沉淀就以异相成核为主,常能得到大颗粒沉淀;若超过临界值后,均相成核占优势,导致产生大量的细小微晶。

表 5-5 几种微溶化合物的临界 c_Q/s 和临界晶核半径

微溶化合物	$\frac{c_Q}{s}$	晶核半径/nm
BaSO_4	1 000	0.43
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	31	0.58
AgCl	5.5	0.54
SrSO_4	39	0.51
PbSO_4	28	0.53
PbCO_3	106	0.45
SrCO_3	30	0.50
CaF_2	21	0.43

5.3.3 晶形沉淀和无定形沉淀的生成

在沉淀过程中,形成晶核后,溶液中的构晶离子向晶核表面扩散,并沉积在晶核上,使晶核逐渐长大,到一定程度时,成为沉淀微粒。这种沉淀微粒有聚集为更大的聚集体的倾向。同时,构晶离子又具有一定的晶格排列而形成大晶粒的倾向。前者是聚集过程,后者是定向过程。聚集速度主要与溶液的相对过饱和度有关,相对过饱和度越大,聚集速度也越大。定向速度主要与物质的性质有关,极性较强的盐类,一般具有较大的定向速度,如 BaSO_4 , MgNH_4PO_4 等。如果聚集速度慢,定向速度快,则得到晶形沉淀;反之,则得到无定形沉淀。下述框图即为沉淀形成的大致过程的示意图:



金属水合氧化物沉淀的定向速度与金属离子的价数有关。两价金属离子的水合氧化物沉淀的定向速度通常大于聚集速度,所以一般得到晶形沉淀。高价

金属离子的水合氧化物沉淀,由于溶解度很小,沉淀时溶液的相对过饱和度较大,均相成核作用比较显著,生成的沉淀颗粒很小,聚集速度很快,所以一般得到的是无定形沉淀。

金属硫化物和硅、钨、铌、钽的水合氧化物沉淀,通常也是无定形沉淀。

5.4 影响沉淀纯度的主要因素

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原因,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。

5.4.1 共沉淀现象

当一种沉淀从溶液中析出时,溶液中的某些其他组分,在该条件下本来是可溶的,但它们却被沉淀带下来而混杂于沉淀之中,这种现象称为共沉淀现象。由于共沉淀现象,使沉淀被玷污,这是重量分析中误差的主要来源之一。例如,测定 SO_4^{2-} 时,以 BaCl_2 为沉淀剂,如果试液中有 Fe^{3+} 存在,当析出 BaSO_4 沉淀时,本来是可溶性的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 也被夹在沉淀中。 BaSO_4 沉淀应该是白色的,如果有铁盐共沉淀,则灼烧后的 BaSO_4 中混有黄棕色的 Fe_2O_3 。显然,这会给分析结果带来正误差。

共沉淀现象主要有以下三类。

1. 表面吸附引起的共沉淀

在沉淀中,构晶离子按一定的规律排列,在晶体内部处于电荷平衡状态;但在晶体表面上,离子的电荷则不完全平衡,因而会导致沉淀表面吸附杂质。图 5-3 是 AgCl 沉淀表面吸附杂质的示意图,即在 AgCl 沉淀表面, Ag^+ 或 Cl^- 至少有一面未被带相反电荷的离子所包围,静电引力不平衡。由于静电引力作用,使它们具有吸引带相反电荷离子的能力。 AgCl 在过量 NaCl 溶液中,沉淀表面上的 Ag^+ 比较强烈地吸引溶液中的 Cl^- ,组成吸附层。然后 Cl^- 再通过静电引力,进一步吸附溶液中的 Na^+ 或 H^+ 等阳离子(称为抗衡离子),组成扩散层。这些抗衡离子中,通常有小部分被 Cl^- 吸引较强烈,也处在吸附层中。吸附层和扩散层共同组成沉淀表面

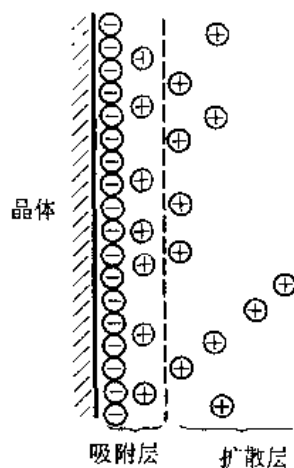


图 5-3 AgCl 沉淀表面吸附作用示意图

的双电层,从而使电荷达到平衡。双电层能随沉淀一起沉降,从而玷污沉淀。这种由于沉淀的表面吸附所引起的杂质共沉淀现象叫表面吸附共沉淀。

吸附在沉淀表面第一层上的离子是具有选择性的。通常,由于沉淀剂过量,所以沉淀首先吸附溶液中的构晶离子。

抗衡离子的吸附,一般遵循下列规律:

a. 凡能与构晶离子生成微溶或解离度很小的化合物的离子,优先被吸附。例如,溶液中 SO_4^{2-} 过量时, BaSO_4 沉淀表面吸附的是 SO_4^{2-} , 若溶液中存在 Ca^{2+} 及 Hg^{2+} , 则扩散层的抗衡离子将主要是 Ca^{2+} , 因为 CaSO_4 的溶解度比 HgSO_4 的小。如果 Ba^{2+} 过量, BaSO_4 沉淀表面吸附的是 Ba^{2+} , 若溶液中存在 Cl^- 及 NO_3^- , 则扩散层中的抗衡离子将主要是 NO_3^- 。

b. 离子的价态愈高,浓度愈大,则愈易被吸附。

抗衡离子是不太牢固地被吸附在沉淀的表面上,故常可被溶液中的其他离子所置换,利用这一性质,可采用洗涤的方法,将沉淀表面上的抗衡离子部分除去。

c. 与沉淀的总表面积有关。同量的沉淀,颗粒愈小,比表面愈大,与溶液的接触面也愈大,吸附的杂质也就愈多。无定形沉淀的颗粒很小,比表面特别大,所以表面吸附现象特别严重。

d. 与溶液的温度有关。因为吸附作用是一个放热的过程,因此,溶液温度升高时,吸附杂质的量就减少。

2. 生成混晶或固溶体引起的共沉淀

每种晶形沉淀,都有其一定的晶体结构。如果杂质离子的半径与构晶离子的半径相近,所形成的晶体结构相同,则它们极易生成混晶。混晶是固溶体的一种。在有些混晶中,杂质离子或原子并不位于正常晶格的离子或原子位置上,而是位于晶格的空隙中,这种混晶称为异型混晶。混晶的生成,使沉淀严重不纯。例如,钡或镭的硫酸盐、溴化物和硝酸盐等,都易形成混晶。有时杂质离子与构晶离子的晶体结构不同,但在一定条件下,能够形成一种异型混晶。例如, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 属于不同的晶系,但可形成异型混晶。

生成混晶的选择性是比较高的,要避免也困难。因为不论杂质的浓度多么小,只要构晶离子形成了沉淀,杂质就一定在沉淀过程中取代某一构晶离子而进入到沉淀中。

混晶共沉淀在分析化学中有不少实例。如 BaSO_4 和 PbSO_4 ; BaSO_4 和 KMnO_4 ; KClO_4 和 KBF_4 ; BaCrO_4 和 RaCrO_4 ; AgCl 和 AgBr ; MgNH_4PO_4 和 $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$; $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_3)_6$ 和 $\text{Rb}_2\text{NaCo}(\text{NO}_3)_6$ 或 $\text{Cs}_2\text{NaCo}(\text{NO}_3)_6$ 等。

3. 吸留和包夹引起的共沉淀

在沉淀过程中,如果沉淀生成太快,则表面吸附的杂质离子来不及离开沉淀表面就被沉积上来的离子所覆盖,这样杂质就被包藏在沉淀内部,引起共沉淀,这种现象称为吸留(occlusion)。吸留引起共沉淀的程度,也符合吸附规律。有时母液也可能被包夹(inclusion)在沉淀之中,引起共沉淀。不过这种现象一般只在可溶性盐的结晶过程中比较严重,故在分析化学中不甚重要。

5.4.2 继沉淀现象

继沉淀又称为后沉淀。继沉淀现象是指溶液中某些组分析出沉淀之后,另一种本来难以析出沉淀的组分,在该沉淀表面上继续析出沉淀的现象。这种情况大多发生于该组分的过饱和溶液中。例如,在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 的 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中,通入 H_2S 气体。根据溶度积,此时应有 ZnS 沉淀析出。但由于形成过饱和溶液,所以析出 ZnS 沉淀的速度是非常慢的。当此溶液中有 H_2S 组阳离子并析出硫化物沉淀时,则可加速 ZnS 的析出。例如,于上述溶液中加入 Cu^{2+} ,通入 H_2S 后,首先析出 CuS 沉淀。这时,沉淀中夹杂的 ZnS 量并不显著。但当沉淀放置一段时间后,便不断有 ZnS 在 CuS 的表面析出。这种现象就是继沉淀现象。产生继沉淀现象的原因,可能是由于 CuS 沉淀的吸附作用,使其表面上的 S^{2-} 或 HS^- 的浓度比溶液中大得多,对 ZnS 来讲,此处的相对过饱和度显著增大,因而导致沉淀析出。也可能是 CuS 沉淀表面选择性地吸附 S^{2-} ,溶液中的 H^+ 作为抗衡离子被 S^{2-} 吸引着,此时溶液中的 Zn^{2+} 与这些 H^+ 发生离子交换作用,使 $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] \gg K_{\text{sp}}$,从而在 CuS 表面上析出 ZnS 沉淀。

用草酸盐沉淀分离 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 时,也会产生继沉淀现象。 CaC_2O_4 沉淀表面有 MgC_2O_4 析出,影响分离效果。特别是经加热、放置后,继沉淀现象更加严重。

继沉淀现象与前述三种共沉淀现象的区别是:

- 继沉淀引入杂质的量,随沉淀在试液中放置时间的增长而增多,而共沉淀量受放置时间影响较小。所以避免或减少继沉淀的主要办法是缩短沉淀与母液共置的时间。
- 不论杂质是在沉淀之前就存在的,还是沉淀形成后加入的,继沉淀引入杂质的量基本上一致。
- 温度升高,继沉淀现象有时更为严重。
- 继沉淀引入杂质的程度,有时比共沉淀严重得多。杂质引入的量,可能达到与被测组分的量差不多。

在分析化学中,利用共沉淀的原理,可以将溶液中的痕量组分富集于某一沉淀之中,这就是共沉淀分离法(请见第8章的相关部分)。

5.4.3 减少沉淀玷污的方法

由于共沉淀及继沉淀现象,使沉淀被玷污而不纯净。为了提高沉淀的纯度,减小玷污,可采用下列措施:

a. 选择适当的分析步骤 例如,测定试样中某少量组分的含量时,不要首先沉淀主要组分,否则由于大量沉淀的析出,使部分少量组分混入沉淀中,引起测定误差。

b. 选择合适的沉淀剂 例如,选用有机沉淀剂,常可以减少共沉淀现象。

c. 改变杂质的存在形式 例如,沉淀 BaSO_4 时,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,或者用 EDTA 将它络合, Fe^{3+} 的共沉淀量就大为减少。

d. 改善沉淀条件 沉淀条件包括溶液浓度、温度、试剂的加入次序和速度、陈化与否等。它们对沉淀纯度的影响情况,列于表 5-6 中。

表 5-6 沉淀条件对沉淀纯度的影响
(+:提高纯度;-:降低纯度;0:影响不大)

沉淀条件	混晶	表面吸附	吸留或包夹	后沉淀
稀释溶液	0	+	+	0
慢沉淀	不定	+	+	-
搅拌	0	+	+	0
陈化	不定	+	+	-
加热	不定	+	+	0
洗涤沉淀	0	+	0	0
再沉淀	+	+	+	+

* 有时再沉淀也无效果,则应选用其他沉淀剂。

e. 再沉淀 将已得到的沉淀过滤后溶解,再进行第二次沉淀。第二次沉淀时,溶液中杂质的量大为降低,共沉淀或继沉淀现象自然减少。这种方法对于除去吸留和包夹的杂质效果很好。

有时采用上述措施后,沉淀的纯度提高仍然不大,则可对沉淀中的杂质进行测定,再对分析结果加以校正。

在重量分析中,共沉淀或继沉淀现象对分析结果的影响程度,随具体情况的不同而不同。例如,用 BaSO_4 重量法测定 Ba^{2+} 时,如果沉淀吸附了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等外来杂质,灼烧后不能除去,则引起正误差。如果沉淀中夹有 BaCl_2 ,最后按 BaSO_4 计算,必然引起负误差。如果沉淀吸附的是挥发性的盐类,灼烧后能完全除去,则将不引起误差。

5.5 沉淀条件的选择

在重量分析中,为了获得准确的分析结果,要求沉淀完全、纯净,易于过滤和洗涤,并减少沉淀的溶解损失。为此,应该根据不同的沉淀类型,选择不同的沉淀条件,以获得符合重量分析要求的沉淀。

5.5.1 晶形沉淀的沉淀条件

a. 沉淀作用应当在适当稀的溶液中进行 这样,在沉淀过程中,溶液的相对过饱和度不大,均相成核作用不显著,容易得到大颗粒的晶形沉淀。同时,由于溶液稀,杂质的浓度减小,共沉淀现象也相应减少,有利于得到纯净的沉淀。但是,对于溶解度较大的沉淀,溶液不宜过分稀释。

b. 应在不断的搅拌下,缓慢地加入沉淀剂 通常,当沉淀剂加入到试液中时,由于来不及扩散,所以在两种溶液混合的地方,沉淀剂的浓度比溶液中其他地方的浓度高。这种现象称为“局部过浓”。局部过浓使部分溶液的相对过饱和度变大,导致均相成核,易获得颗粒较小、纯度差的沉淀。在不断地搅拌下,缓慢地加入沉淀剂,可以减小局部过浓。

c. 沉淀作用应当在热溶液中进行 一方面可增大沉淀的溶解度,降低溶液的相对过饱和度,以便获得大的晶粒;另一方面又能减少杂质的吸附量。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。但是,对于溶解度较大的沉淀,在热溶液中析出沉淀,宜冷却至室温后再过滤,以减小沉淀溶解的损失。

d. 陈化 沉淀完全后,让初生成的沉淀与母液一起放置一段时间,这个过程称为“陈化”。因为在同样条件下,小晶粒的溶解度比大晶粒的大。在同一溶液中,对大晶粒为饱和溶液时,对小晶粒则为未饱和,因此,小晶粒就要溶解。这样,溶液中的构晶离子就在大晶粒上沉积,沉积到一定程度后,溶液对大晶粒为饱和溶液时,对小晶粒又为未饱和,又要溶解。如此反复进行,小晶粒逐渐消失,大晶粒不断长大。陈化作用过程如图 5-4 表示。

在陈化过程中,还可以使不完整的晶粒转化为较完整的晶粒,亚稳态的沉淀转化为稳定态的沉淀。根据具体情况,采取加热和搅拌的方法来缩短陈化时间。图 5-5 说明 BaSO_4 沉淀的陈化效果。

陈化作用也能使沉淀变得更加纯净。这是因为晶粒变大后,比表面减小,吸附杂质质量少;同时,由于小晶粒溶解,原来吸附、吸留或包夹的杂质,亦将重新进入溶液中,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,不一定能提高纯度;对伴随有继沉淀的沉淀,不仅不能提高纯度,有时反而会降低纯度。

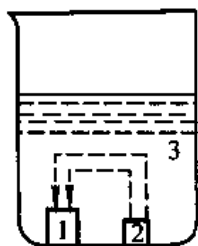


图 5-4 陈化过程

1. 大晶粒 2. 小晶粒 3. 溶液

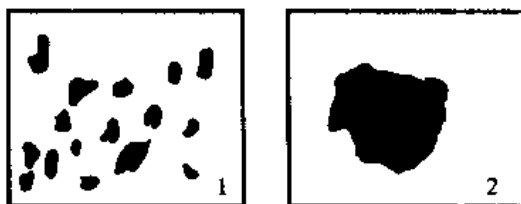


图 5-5 BaSO_4 沉淀的陈化效果

1. 未陈化 2. 室温下陈化四天

5.5.2 无定形沉淀的沉淀条件

无定形沉淀如 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等,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:

a. 沉淀应当在较浓的溶液中进行 减小离子的水化程度,得到的沉淀含水量少,体积较小,结构较紧密。同时,沉淀微粒也容易凝聚。但是在浓溶液中,杂质的浓度也相应提高,增大了杂质被吸附的可能性。因此,在沉淀反应完毕后,需要加热水适当稀释,充分搅拌,使大部分吸附在沉淀表面上的杂质离开沉淀表面而转移到溶液中去。

b. 沉淀应当在热溶液中进行 这样可以减小离子的水化程度,有利于得到含水量少、结构紧密的沉淀。还可以促进沉淀微粒的凝聚,防止形成胶体溶液,而且还可以减少沉淀表面对杂质的吸附。

c. 沉淀时加入大量电解质或某些能引起沉淀微粒凝聚的胶体 电解质能中和胶体微粒的电荷,降低其水化程度,有利于胶体微粒的凝聚。为了防止洗涤沉淀时发生胶溶现象,洗涤液中也应加入适量的电解质。通常采用易挥发的铵盐或稀的强酸作洗涤液。

有时于溶液中加入某些胶体,可使被测组分沉淀完全。例如,测定 SiO_2 时,通常是在强酸性介质中析出硅胶沉淀。但由于硅胶能形成带负电荷的胶体,所以沉淀不完全。如果向溶液中加入带正电荷的动物胶,由于凝聚作用,可使硅胶沉淀较完全。

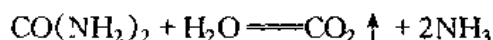
d. 不必陈化 沉淀完毕后,趁热过滤,不要陈化。因无定形沉淀放置后,将逐渐失去水份而聚集得更为紧密,使已吸附的杂质难以洗去。

此外,沉淀时不断搅拌,对无定形沉淀也是有利的。

5.5.3 均匀沉淀法

在一般的沉淀方法中,沉淀剂是在不断搅拌下缓慢地加入,但沉淀剂的局部过浓现象仍很难避免。为此,可采用均匀沉淀法。在这种方法中,加入到溶液中的试剂是通过化学反应过程,逐步地、均匀地在溶液内部产生出来(构晶阳离子或阴离子),使沉淀在整个溶液中缓慢地、均匀地析出,避免局部过浓现象。

例如,用均匀沉淀法沉淀 Ca^{2+} 时,于含有 Ca^{2+} 的酸性溶液中加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,由于酸效应的影响,此时不能析出 CaC_2O_4 沉淀。向溶液中加入尿素,加热至 90°C 左右时,尿素发生水解:



水解产生的 NH_3 均匀地分布在溶液的各个部分。随着 NH_3 的不断产生,溶液的酸度渐渐降低, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度渐渐增大,最后均匀而缓慢地析出 CaC_2O_4 沉淀。在沉淀过程中,溶液的相对过饱和度始终是比较小的,所以得到的是粗大晶粒的 CaC_2O_4 沉淀。

用均匀沉淀法得到的沉淀,颗粒较大,表面吸附杂质少,易滤,易洗。用均匀沉淀法,甚至可以得到结晶形的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等水合氧化物沉淀。但应该指出,用均匀沉淀法仍不能避免后沉淀和混晶共沉淀现象。

表 5-7 某些均匀沉淀法的应用

沉淀剂	加入试剂	反 应	被测组分
OH^-	尿素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$	Al^{3+} , Fe^{3+} , $\text{Th}(\text{IV})$ 等
OH^-	六亚甲基四胺	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{HCHO} + 4\text{NH}_3$	$\text{Th}(\text{IV})$
PO_4^{3-}	磷酸三甲酯	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Hf}(\text{IV})$
PO_4^{3-}	尿素 + 磷酸盐		Be^{2+} , Mg^{2+}
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	草酸二甲酯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca^{2+} , $\text{Th}(\text{IV})$, 稀土
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	尿素 + 草酸盐		Ca^{2+}
SO_4^{2-}	硫酸二甲酯	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}
S^{2-}	硫代乙酰胺	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	各种硫化物

均匀沉淀法中的沉淀剂,如 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , S^{2-} 等,可用相应的有机酯类化合

物或其他化合物水解而获得(见表5-7)。

也可以利用络合物分解反应和氧化还原反应进行均匀沉淀。如利用络合物分解的方法沉淀 SO_4^{2-} , 可先将 $\text{EDTA}-\text{Ba}^{2+}$ 络合物加入到含 SO_4^{2-} 的试液中, 然后加氧化剂破坏 EDTA, 使络合物逐渐分解, Ba^{2+} 在溶液中均匀地释出, 使 BaSO_4 均匀沉淀。

利用氧化还原反应的均匀沉淀法, 如:



此法应用于测定 ZrO^{2+} , 于 AsO_3^{3-} 的 H_2SO_4 溶液中, 加入 NO_3^- , 将 AsO_3^{3-} 氧化为 AsO_4^{3-} , 使 $(\text{ZrO})_3(\text{AsO}_4)_2$ 均匀沉淀。

5.6 有机沉淀剂

前面探讨了用无机沉淀剂进行沉淀时的各种反应条件。通常, 无机沉淀剂的选择性较差, 生成的沉淀溶解度较大, 吸附杂质较多, 而有机沉淀剂则具有明显的特点。

- 试剂品种多, 性质各异, 有些试剂的选择性很高, 便于选用。
- 沉淀的溶解度一般很小, 有利于被测物质沉淀完全。
- 沉淀吸附无机杂质较少, 且沉淀易过滤, 易洗涤。
- 沉淀的摩尔质量大, 被测组分在称量形式中占的百分比小, 有利于提高分析的准确度。
- 有些沉淀组成恒定, 经烘干后即可称重, 简化了重量分析操作。

但是, 有机沉淀剂也存在一些缺点。如试剂本身在水中的溶解度很小, 容易被夹杂在沉淀中; 有些沉淀剂的组成不恒定, 仍需灼烧成一定的称量形式; 有些沉淀容易沾附于器壁或漂浮于溶液表面上, 带来操作上的麻烦。

虽然应用于重量分析法中的有机沉淀剂并不多, 但由于它克服了无机沉淀剂的某些不足之处, 因此在分析化学中得到了广泛的应用。

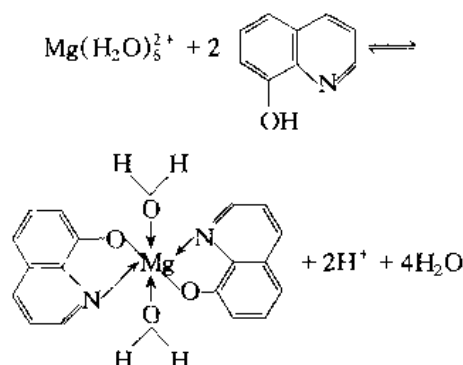
5.6.1 有机沉淀剂的分类

有机沉淀剂可以分为生成螯合物的沉淀剂和生成离子缔合物的沉淀剂两类。

1. 生成螯合物的沉淀剂

作为沉淀剂的螯合剂, 至少有两个基团。一个是酸性基团, 如 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ 等; 另一个是碱性基团, 如 $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $\text{>N}-$,

\diagup CO, \diagup CS 等。金属离子与有机螯合沉淀剂反应,通过酸性基团和碱性基团的共同作用,生成微溶性的螯合物。例如, Mg^{2+} 和 8-羟基喹啉的反应为:



螯合物中虽然还有两个配位水分子,但因为整个螯合物不带电荷,其中又有相对摩尔质量较大的疏水基团——喹啉,所以生成微溶于水的螯合物沉淀。又由于其常易溶于适当的有机溶剂中,即能被该有机溶剂萃取,所以有机沉淀剂往往又是萃取剂。

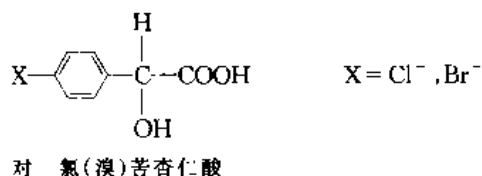
2. 生成离子缔合物的沉淀剂

有些相对分子质量较大的有机试剂,在水溶液中以阳离子或阴离子形式存在,它们与带相反电荷的离子反应后,可生成微溶性的离子缔合物沉淀(或称为正盐沉淀)。

例如,氯化四苯砷 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ 在水溶液中以 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ 及 Cl^- 形式存在,当溶液中含有某些含氧酸根或金属的络阴离子时,体积庞大的有机阳离子与体积大的阴离子结合,析出离子缔合物沉淀:



有机沉淀剂与金属离子生成的沉淀的溶解度,与试剂中所含的疏水基团和亲水基团有关。亲水基团多,在水中的溶解度大;疏水基团多,在水中的溶解度小。常见的亲水基团有: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ 等;常见的疏水基团有:烷基、苯基、萘基、卤代烃基等。在有机沉淀剂上引入一些疏水基团,可使溶解度减小,测定的灵敏度增高。这种作用称为“加重效应”。例如,苦杏仁酸是沉淀 Zr(IV) 的良好试剂,在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中进行沉淀,很多金属离子不干扰。但沉淀的溶解度比较大。如果用对-溴苦杏仁酸或对-氯苦杏仁酸作为 Zr(IV) 的沉淀剂,则 Zr(IV) 沉淀较完全。



但是,有机试剂中引入疏水基团后,它本身在水中的溶解度也会减小,有时在应用上受到限制。

5.6.2 有机沉淀剂应用示例

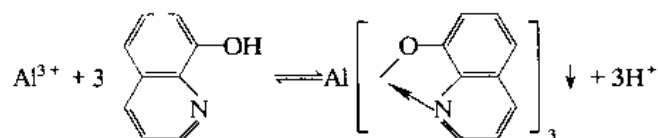
1. 丁二酮肟

丁二酮肟是选择性较高的沉淀剂,在金属离子中,只有 Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} 能与它生成沉淀, Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等与它生成水溶性的络合物。

在氨性溶液中,丁二酮肟与 Ni^{2+} 生成鲜红色的螯合物沉淀,沉淀组成恒定,可烘干后直接称重,常用于重量法测定镍。 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} 等在氨性溶液中能生成水合氧化物沉淀,干扰测定,可加入柠檬酸或酒石酸进行掩蔽。

2. 8-羟基喹啉

在弱酸性或弱碱性溶液中($\text{pH} = 3 \sim 9$),8-羟基喹啉与许多金属离子发生沉淀反应,例如,沉淀 Al^{3+} 的反应为:

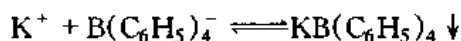


生成的沉淀组成恒定,可烘干后直接称重。采用适当的掩蔽剂,可以提高反应的选择性。例如,用 KCN, EDTA 掩蔽 Cu^{2+} , Fe^{3+} 等离子后,可在氨性溶液中沉淀 Al^{3+} ,并用重量法测定。

8-羟基喹啉的最大缺点是选择性较差。目前已合成了一些选择性较高的8-羟基喹啉衍生物,如2-甲基-8-羟基喹啉,可在 $\text{pH} = 5.5$ 时沉淀 Zn^{2+} , $\text{pH} = 9$ 时沉淀 Mg^{2+} 而不与 Al^{3+} 发生沉淀反应。

3. 四苯硼酸钠

四苯硼酸钠能与 K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Tl^+ , Ag^+ 等生成离子缔合物沉淀:



四苯硼酸钠易溶于水,是测定 K^+ 的良好沉淀剂。由于一般试样中 Rb^+ , Tl^+ , Ag^+ 的含量极微,故此试剂常用于 K^+ 的测定,且沉淀组成恒定,可烘干后直接称重。

5.7 重量分析中的换算因数

在重量分析中,多数情况下获得的称量形式与待测组分的形式不同,这就需要将由分析天平称得的称量形式的质量换算成待测组分的质量。待测组分的摩尔质量与称量形式的摩尔质量之比是常数,通常称为换算因数(又称重量分析因数),以 F 表示。换算因数可根据有关化学式求得,例如

待测组分	称量形式	换算因数
Cl^-	AgCl	$M_{\text{Cl}}/M_{\text{AgCl}} = 0.247\ 4$
S	BaSO_4	$M_{\text{S}}/M_{\text{BaSO}_4} = 0.137\ 4$
MgO	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$2M_{\text{MgO}}/M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0.362\ 2$

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

$$w = \frac{mF}{m_s} \times 100\%$$

化学性质十分相似的元素,要从它们的混合物中分别测出各个元素的含量,往往比较困难。此时可用几种方法配合进行分析。例如,锆、铪混合氧化物中 ZrO_2 和 HfO_2 的测定,可先用苦杏仁酸重量法测定 ZrO_2 和 HfO_2 的含量,再用 EDTA 络合滴定法测定它们的总物质的量,然后通过计算,分别求得 ZrO_2 及 HfO_2 的含量。

例 6 称取不纯的锆、铪混合氧化物 0.100 0 g,用苦杏仁酸重量法测定锆、铪的含量,灼烧后,得 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ 共 0.099 4 g。将沉淀溶解后,分取四分之一体积的溶液,用 EDTA 滴定,若用去 $0.010\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 20.10 mL。求试样中 ZrO_2 及 HfO_2 的质量分数。

解 设混合氧化物中 ZrO_2 为 $x\ \text{g}$, HfO_2 为 $y\ \text{g}$,依题意得到

$$\begin{cases} x + y = 0.099\ 4 & (1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} 1\ 000 \times \frac{x}{123.2} + 1\ 000 \times \frac{y}{210.5} = 4 \times 0.010\ 00 \times 20.10 & (2) \end{cases}$$

解(1),(2)式,求得

$$m_{\text{ZrO}_2} = 0.098\ 6\ \text{g}$$

$$w_{\text{ZrO}_2} = 98.6\%$$

$$m_{\text{HfO}_2} = 0.000\ 8\ \text{g}$$

$$w_{\text{HfO}_2} = 0.8\%$$

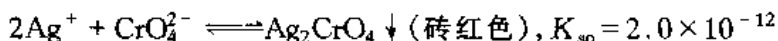
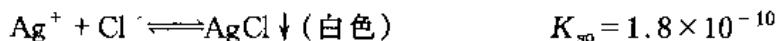
5.8 沉淀滴定法

沉淀滴定法是基于沉淀反应的滴定分析法。沉淀反应很多,但能用于沉淀滴定的沉淀反应并不多,因为很多沉淀的组成不恒定,或溶解度较大,或容易形成过饱和溶液,或达到平衡的速度缓慢,或共沉淀现象严重,或缺少合适的指示剂等。目前,比较有实际意义的是生成微溶性银盐的沉淀反应,以这类反应为基础的沉淀滴定法称为银量法。银量法主要用于测定 Cl^- , Br^- , I^- , Ag^+ 及 SCN^- 等。根据所用指示剂的不同,按创立者的名字命名,银量法可分为下述几种,分别讨论如下。

5.8.1 莫尔(Mohr)法

用铬酸钾作指示剂的银量法称为莫尔法。

在含有 Cl^- 的中性溶液中,以 K_2CrO_4 作指示剂,用 AgNO_3 标准溶液滴定,由于 AgCl 的溶解度比 Ag_2CrO_4 小,根据分步沉淀原理,溶液中首先析出 AgCl 沉淀。当 AgCl 定量沉淀后,过量的 AgNO_3 与 CrO_4^{2-} 生成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀,即为滴定终点。滴定反应和指示剂的反应分别为



莫尔法中指示剂的用量和溶液的酸度是两个主要问题。

若指示剂 K_2CrO_4 的浓度过高,终点将过早出现,且因溶液颜色过深而影响终点的观察;若 K_2CrO_4 浓度过低,则终点将出现过迟,也影响滴定的准确度。实验证明,实际上应控制 K_2CrO_4 的浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

莫尔法滴定应当在中性或弱碱性介质中进行。若在酸性介质中, CrO_4^{2-} 将转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($K = 4.3 \times 10^{14}$), 溶液中 CrO_4^{2-} 的浓度将减小,指示终点的 Ag_2CrO_4 沉淀过迟出现,甚至难以出现;但如果溶液的碱性太强,则有 Ag_2O 沉淀析出。通常,莫尔法要求的溶液的最适 pH 范围是 6.5~10.5。

以 K_2CrO_4 作指示剂,可用 AgNO_3 标准溶液直接滴定 Cl^- 或 Br^- 。原则上,此法也可用于滴定 I^- 及 SCN^- ,但由于 AgI 及 AgSCN 沉淀具有强烈的吸附作用,使终点变色不明显,误差较大。如果要用此法测定试样中的 Ag^+ ,则应在试液中加入一定量过量的 NaCl 标准溶液,然后用 AgNO_3 标准溶液返滴定过量的 Cl^- 。

凡能与 Ag^+ 生成微溶性沉淀或络合物的阴离子,都干扰测定,如 PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等。大量 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等有色离子影响终

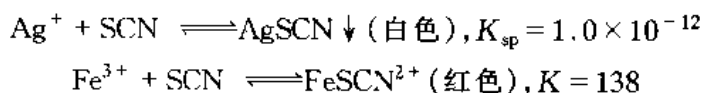
点的观察。 Ba^{2+} , Pb^{2+} 能与 CrO_4^{2-} 生成 BaCrO_4 及 PbCrO_4 沉淀, 干扰滴定, 但 Ba^{2+} 的干扰可通过加入过量的 Na_2SO_4 消除。 Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} 等高价金属离子在中性或弱碱性溶液中发生水解, 故也不应存在。

5.8.2 佛尔哈德(Volhard)法

用铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 作指示剂的银量法称为佛尔哈德法。本法又可分为直接滴定法和返滴定法。

1. 直接滴定法滴定 Ag^+

在含有 Ag^+ 的酸性溶液中, 以铁铵矾作指示剂, 用 NH_4SCN (或 KSCN , NaSCN) 的标准溶液滴定。溶液中首先析出 AgSCN 沉淀, 当 Ag^+ 定量沉淀后, 过量的 SCN^- 与 Fe^{3+} 生成红色络合物, 即为终点。滴定反应和指示剂反应如下:



滴定时, 溶液的酸度一般控制在 $0.1 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。酸度过低, Fe^{3+} 易水解。为使终点时刚好能观察到 FeSCN^{2+} 明显的红色, 所需 FeSCN^{2+} 的最低浓度为 $6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。要维持 FeSCN^{2+} 的络合平衡, Fe^{3+} 的浓度应远远高于这一数值, 但 Fe^{3+} 的浓度过大, 它的黄色会干扰终点的观察。综合这两方面的因素, 终点时, Fe^{3+} 的浓度一般控制在 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

在滴定过程中, 不断有 AgSCN 沉淀形成, 由于它具有强烈的吸附作用, 所以有部分 Ag^+ 被吸附于其表面上, 因此往往产生终点出现过早的情况, 使结果偏低。滴定时, 必须充分摇动溶液, 使被吸附的 Ag^+ 及时地释放出来。

2. 返滴定法测定卤素离子

在含有卤素离子的 HNO_3 介质中, 首先加入一定量过量的 AgNO_3 标准溶液, 然后以铁铵矾为指示剂, 用 NH_4SCN 标准溶液返滴定过量的 AgNO_3 。由于滴定是在 HNO_3 介质中进行, 所以本法的选择性较高。但是, 由于 AgCl 的溶解度比 AgSCN 大, 故终点后, 过量的 SCN^- 将与 AgCl 发生置换反应, 使 AgCl 沉淀转化为溶解度更小的 AgSCN :



所以溶液中出现了红色之后, 随着不断地摇动溶液, 红色又逐渐消失, 得不到正确的终点。

为了避免上述误差, 通常采取下述措施:

a. 将溶液煮沸, 使 AgCl 沉淀凝聚, 以减少 AgCl 沉淀对 Ag^+ 的吸附。滤去 AgCl 沉淀, 并用稀 HNO_3 洗涤沉淀, 洗涤液并入滤液中, 然后用 NH_4SCN 标准

溶液返滴滤液中过量的 Ag^+ 。

b. 加入有机溶剂如硝基苯或 1,2-二氯乙烷 1~2 mL。用力摇动,使 AgCl 沉淀表面覆盖一层有机溶剂,避免沉淀与溶液接触,这就阻止了 SCN^- 与 AgCl 发生转化反应。此法比较简便,但硝基苯毒性较强。

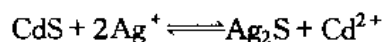
用返滴定法测定溴化物或碘化物时,由于 AgBr 及 AgI 的溶解度均比 AgSCN 小,不发生上述的转化反应。但在测定碘化物时,指示剂必须在加入过量的 AgNO_3 溶液后才能加入,否则 Fe^{3+} 将氧化 I^- 为 I_2 ,影响分析结果的准确度。

c. 提高 Fe^{3+} 的浓度以减小终点时 SCN^- 的浓度,从而减小滴定误差。Swift 等人的实验证明,当控制溶液的 Fe^{3+} 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,滴定误差将小于 0.1%。

佛尔哈德法的最大优点是滴定在酸性介质中进行,一般酸度大于 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在此酸度下,许多弱酸根离子如 PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} 等都不干扰滴定,因而方法的选择性高。但一些强氧化剂、氮的低价氧化物以及铜盐、汞盐等能与 SCN^- 起作用,干扰测定,必须预先除去。

有机卤化物中的卤素可采用佛尔哈德返滴定法测定。

此外,一些重金属硫化物也可以用佛尔哈德法测定,即在硫化物沉淀的悬浮液中加入已知量过量的 AgNO_3 标准溶液,发生沉淀转化反应。例如



将沉淀过滤后,再用 NH_4SCN 标准溶液返滴定过量的 Ag^+ 。从反应的化学计量关系计算该金属硫化物的含量。

5.8.3 法扬司(Fajans)法

用吸附指示剂指示滴定终点的银量法,称为法扬司法。

胶状沉淀具有强烈的吸附作用,能选择性地吸附溶液中的离子,首先是构晶离子。例如 AgCl 沉淀,若溶液中的 Cl^- 过量,则沉淀表面吸附 Cl^- ,使胶粒带负电荷。吸附层中的 Cl^- 又疏松地吸附溶液中的阳离子(抗衡离子)组成扩散层(吸附层中也有少量的抗衡离子)。如果溶液中 Ag^+ 过量,则沉淀表面吸附 Ag^+ ,使胶粒带正电荷,而溶液中的阴离子则作为抗衡离子,主要存在于扩散层中。

吸附指示剂是一类有机染料,当它被吸附在胶粒表面之后,可能是由于形成某种化合物而导致指示剂分子结构的变化,因而引起颜色的变化。在沉淀滴定中,可利用它的这种性质来确定滴定终点。吸附指示剂可分为两类:一类是酸性染料,如荧光黄及其衍生物,它们是有有机弱酸,解离出指示剂阴离子;另一类是碱

性染料,如甲基紫、罗丹明 6G 等,解离出指示剂阳离子。

例如荧光黄,它是一种有机弱酸,用 HFl 表示,在溶液中可解离为荧光黄阴离子 Fl^- ,呈黄绿色。用荧光黄作为 AgNO_3 滴定 Cl^- 的指示剂时,在化学计量点以前,溶液中 Cl^- 过量, AgCl 胶粒带负电荷,故 Fl^- 不被吸附。当达到化学计量点后,过量的 AgNO_3 即可使 AgCl 胶粒带正电荷。这时,带正电荷的胶粒强烈地吸附 Fl^- ,可能由于在 AgCl 表面上形成了荧光黄化合物,导致颜色发生变化,使沉淀表面呈淡红色,从而指示滴定终点。

如果是用 NaCl 滴定 Ag^+ ,则颜色的变化正好相反。

采用吸附指示剂,应考虑下面几个因素。

a. 由于颜色变化发生在沉淀的表面,因此应尽量使沉淀的比表面大一些,即沉淀的颗粒要小一些。所以,在滴定过程中,应设法防止 AgCl 的凝聚。通常加入糊精作为保护胶体,防止 AgCl 沉淀过分凝聚。

b. 溶液的浓度不能太稀,因为浓度太稀时,沉淀很少,观察终点比较困难。用荧光黄作指示剂,用 AgNO_3 滴定 Cl^- 时, Cl^- 的浓度要求在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上。而滴定 Br^- , I^- , SCN^- 的灵敏度稍高,浓度低至 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时仍可准确滴定。

c. 避免在强的阳光下进行滴定,因卤化银沉淀对光敏感,很快转变为灰黑色,影响终点的观察。

4. 各种吸附指示剂的特性差别很大,对滴定条件,特别是酸度的要求有所不同,适用范围也不相同。例如荧光黄的 $K_a \approx 10^{-7}$,因此当溶液的 pH 远小于 7 时,荧光黄将大部分以 HFl 形式存在,它不被卤化银沉淀所吸附,故无法指示终点。所以用荧光黄作指示剂时,溶液的 pH 应为 7~10。二氯荧光黄的 $K_a \approx 10^{-4}$,适应的范围就大一些,溶液的 pH 可为 4~10。曙红(四溴荧光黄) $K_a \approx 10^{-2}$,酸性更强,故溶液的 pH 小至 2 时,它仍可以指示终点。

另一方面,指示剂的吸附性能要适当,不要过大或过小。例如曙红,它虽然是滴定 Br^- , I^- , SCN^- 的良好指示剂,但不适用于滴定 Cl^- ,因为 Cl^- 的吸附性能较差,在化学计量点前,就有一部分指示剂的阴离子取代 Cl^- 而进入到吸附层中,以致无法指示终点。当然,指示剂的性能是否良好,最好根据实验结果来确定。卤化银对卤化物和几种吸附指示剂的吸附能力的大小顺序如下:



表 5-8 列出了一些重要的吸附指示剂的应用示例。其中有几个是应用于其他沉淀滴定法的。

表 5-8 一些吸附指示剂的应用

指 示 剂	被测定离子	滴 定 剂	滴 定 条 件
荧光黄	Cl^-	Ag^+	pH 7~10(一般为 7~8)
二氯荧光黄	Cl^-	Ag^+	pH 4~10(一般为 5~8)
曙红	Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	pH 2~10(一般为 3~8)
溴甲酚绿	SCN^-	Ag^+	pH 4~5
甲基紫	Ag^+	Cl^-	酸性溶液
罗丹明 6G	Ag^+	Br^-	酸性溶液
钍试剂	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	pH 1.5~3.5
溴酚蓝	Hg_2^{2+}	Cl^- , Br^-	酸性溶液

5.8.4 混合离子的沉淀滴定

在沉淀滴定中,两种混合离子能否准确进行分别滴定,决定于两种沉淀的溶度积常数比值的大小。例如,用 AgNO_3 滴定 I^- 和 Cl^- 的混合溶液时,首先达到 AgI 的溶度积而析出沉淀,当 I^- 定量沉淀以后,随着 Ag^+ 浓度升高而析出 AgCl 沉淀,在滴定曲线上出现两个明显的突跃。当 Cl^- 开始沉淀时, I^- 和 Cl^- 浓度的比值为

$$\frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} \approx 5 \times 10^{-7}$$

即当 I^- 浓度降低至 Cl^- 浓度的千万分之五时,开始析出 AgCl 沉淀。在这种情况下,理论上可以准确地进行分别滴定,但因为 I^- 被 AgI 沉淀吸附,在实际工作中产生一定的误差。若用 AgNO_3 滴定 Br^- 和 Cl^- 的混合溶液时

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} \approx 3 \times 10^{-3}$$

即当 Br^- 浓度降低至 Cl^- 浓度的千分之三时,同时析出两种沉淀。显然,无法进行分别滴定,而只能滴定它们的合量。

5.9 滴定分析小结

在前面几章,我们分别学习了酸碱,络合,沉淀和氧化还原四种平衡知识和相应的滴定分析方法。通过比较它们之间的相同和不同之处,可以对所学的知识理解得更深刻,使学习效果更好。

5.9.1 四种滴定方法的共同之处

选取典型的四种滴定方法如下:

强碱滴定强酸



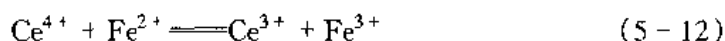
EDTA 滴定 Zn^{2+} (略去 EDTA 的电荷)



Ag^+ 滴定 Cl^-



Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+}



在滴定反应式的左边,这四种滴定的反应物都可以表达为 $\text{M} + \text{L}$,即,均可视为微观粒子的给予和接受的过程,被传递的粒子可以分别是 H^+ , $\text{M}(\text{L}, \text{A})$ 或 e^- ,这就组成了不同的平衡体系,因而这四种滴定有下列共同点。

a. 它们都是以消耗经准确计量的标准物质来测定被测物质的含量的。这种定量方法的准确度较高,适用于浓度较高的物质,这与今后要学习到的仪器分析法中的用工作曲线进行定量不同,工作曲线法更适合低浓度物质的测量,它的相对误差比较大。

b. 随着滴定剂的加入,被滴定物质的浓度在计量点附近会有突变(突跃),可以用这一突变,或通过这一突变导致指示剂的变色来指示滴定终点。

c. 滴定分析的终点误差 E_t 的定义都可以表达为

$$E_t = \frac{(cV)_T - (cV)_X}{(cV)_X} \times 100\%$$

滴定终点与化学计量点之差越小, $K_t c_X^0$ 越大,终点误差越小。

d. 由于历史遗留的问题,络合平衡使用稳定常数,酸碱、沉淀平衡使用不稳定常数,而氧化还原平衡用两个半反应的电位差 ΔE^\ominus 表达,这给教学和科研常带来很大的不便。若四种反应中都使用滴定常数 K_t ,可使这四种滴定数学处理模式趋于一致。

5.9.2 四种滴定方法的不同之处

由于这四种滴定反应产物的浓度变化情况不完全一样,致使四种滴定产生区别。

a. 强酸强碱的滴定产物是 H_2O , 从滴定尚未开始直至滴定结束, $[\text{H}_2\text{O}]$ 一直是个常量, 约为 $55.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

b. 沉淀滴定有异相生成。设用 M 滴定 L, 从滴定开始至 $[\text{M}][\text{L}] = K_{\text{sp}}(\text{ML})$ 这一段, 没有沉淀生成。随着滴定的进行, 一旦有沉淀生成, 它的活度就被指定为 1, 并且不再改变。

c. 络合滴定产物 ML 的浓度在滴定过程中是一变量, 滴定开始时, ML 的浓度为零, 随着滴定的进行, ML 的浓度近线性地增大, 直至化学计量点。

d. 最简单的氧化还原反应



的滴定产物有两种, 它们在滴定过程中的浓度变化与络合滴定产物 ML 相似。

所以, 从这一意义上, 我们可以把滴定分析分为两类, 一类是滴定产物的浓度为一常量的, 例如, 强酸强碱滴定和沉淀滴定; 另一类是滴定产物为一变量的, 如络合滴定和氧化还原滴定。

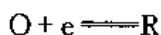
另外, 氧化还原滴定的数学模型与其他三种都不一致, 我们将用林邦的副反应方法处理这一问题, 使这四种滴定方法的本质尽量相近, 并在滴定曲线和终点误差中寻求统一的表达方式。

5.9.3 滴定曲线

a. 由于沉淀滴定与强酸强碱滴定的数学模型是一致的, 因此, 只要将强酸(强碱)的滴定曲线方程式(2-42)中的某些符号赋予新的意义, 即可表达沉淀滴定的滴定曲线。例如, 用 Ag^+ 滴定 Cl^- , 滴定曲线的表达式为(为简便起见, 忽略滴定体积的变化)

$$K_t[\text{Cl}^-]^2 + K_t c_{\text{Cl}^-} (a-1)[\text{Cl}^-] - 1 = 0 \quad (5-13)$$

b. 对于氧化还原滴定, 设有如下半反应



则该半反应(同时也是滴定反应)的平衡常数

$$K_t = \frac{[\text{R}]}{[\text{O}][e]}$$

当 $[\text{R}] = [\text{O}]$ 时, 其

$$K_t = 10^{E^\ominus / 0.059\text{V}} \quad (5-14)$$

用式(5-14)中的 K_t 取代络合滴定曲线方程式(3-21b)中的 K_{MY} 得到

$$K_t[\text{M}]^2 + \left(\frac{a-1}{1+a} K_t c_{\text{M}} + 1 \right) [\text{M}] - \frac{c_{\text{M}}}{1+a} = 0 \quad (5-15)$$

如果忽略滴定体积的改变,上式变为

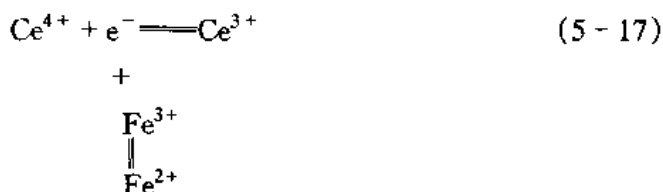
$$K_t[M]^2 + [(a-1)K_t c_M + 1][M] - c_M = 0 \quad (5-16)$$

数学模式上氧化还原半反应的滴定曲线与络合滴定曲线无异,这是假设用电子作为滴定剂的氧化还原半反应的滴定曲线(例如库仑滴定)。

c. 为了使氧化还原反应与络合反应有着统一的表达方式,可以采用林邦的副反应思想,把一个半反应看做是另一个半反应的副反应。例如,对于



我们先写出如下反应式



将滴定反应(即主反应)的常数

$$K_t = 10^{\frac{E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^\ominus}{0.059\text{V}}} \quad (5-18)$$

代入式(5-16)

$$K_t[\text{Ce}^{4+}]^2 + [K_t c_{\text{Ce}^{4+}} \cdot (a-1) + 1][\text{Ce}^{4+}] - c_{\text{Ce}^{4+}} = 0 \quad (5-19)$$

当考虑 Fe^{3+} 的副反应时,用 K'_t 取代式(5-19)中的 K_t 即可。这是关于 $[\text{Ce}^{4+}]$ 的滴定曲线,根据同样的推导过程,也可得到有关 $[\text{Fe}^{2+}]$ 的滴定曲线,届时,应将 $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 设为主反应。

d. 对于酸碱滴定,由于存在着多种滴定类型。例如,用强碱滴定强酸,一元弱酸、多元弱酸、混合酸等等、对于滴定曲线的研究与教学比起络合滴定麻烦多了。

强碱滴定一元弱酸 HA 为例,滴定反应为



由于其产物 A^- 是一变量,它的数学模型与强碱滴定强酸的不同,如果讨论式(5-20)的滴定曲线就必须重新推导公式,不仅花费学时,而且增加了教学的记忆内容。

如果用林邦的副反应思想,把式(5-20)改写为



令式(5-21)的常数为 K'_t , 从前面学过的知识知道

$$K'_t = \frac{K_t}{\alpha_{\text{H(A)}}} = \frac{K_t}{1 + [\text{A}^-]/K_a}$$

这里 $K_t = K_w^{-1}$ 。

以后凡是遇到强碱滴定一元弱酸的理论问题,都用上述 K'_t 代入强碱滴定强酸的相关公式,例如滴定曲线公式(2-42),就可以了。这样不仅便于记忆,而且能够理解问题的本质。

e. 为了便于比较这四种滴定曲线的相同和不同之处,令这四个 K_t 都为 10^8 。此时,对酸碱滴定来说,是指强碱对某弱酸的滴定,参见(5-21)式。当被滴定物质的浓度不同时,各种曲线列于图 5-6 中。

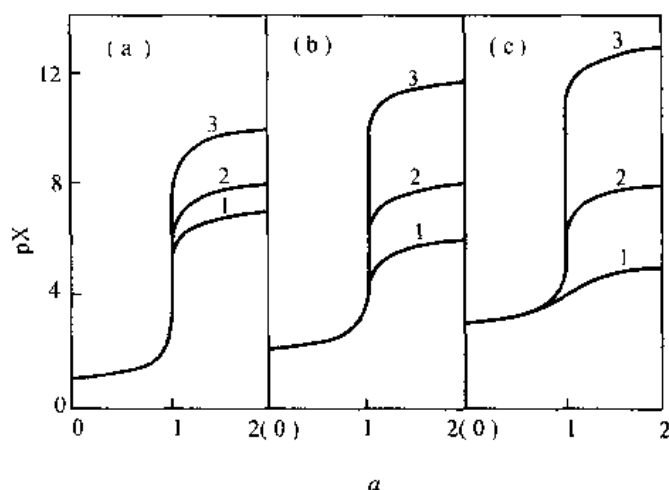


图 5-6 四种滴定在 K_t 及 c 相同时的比较, $K_t = 10^8$

(a) $c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $c = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

曲线 1: 酸碱和沉淀滴定曲线; 2: 络合滴定曲线; 3: 氧化还原滴定曲线

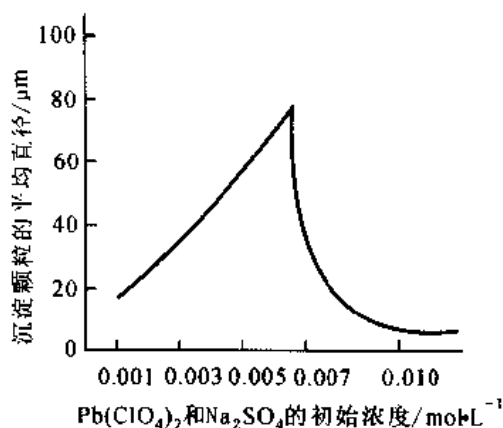
由图 5-6 可见,在相同的条件下,络合和氧化还原滴定曲线的突跃大于酸碱和沉淀的,这就是为什么酸碱、沉淀滴定不适于低浓度测量的主要原因。

思 考 题

- 解释下列现象。
 - CaF_2 在 $\text{pH}=3$ 的溶液中的溶解度较在 $\text{pH}=5$ 的溶液中的溶解度大;
 - Ag_2CrO_4 在 $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液中的溶解度较在 $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{CrO}_4$ 溶液中的溶解度小;
 - BaSO_4 沉淀要用水洗涤,而 AgCl 沉淀要用稀 HNO_3 洗涤;
 - BaSO_4 沉淀要陈化,而 AgCl 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀不要陈化;
 - AgCl 和 BaSO_4 的 K_{sp} 值差不多,但可以控制条件得到 BaSO_4 晶体沉淀,而 AgCl 只能得到无定形沉淀;
 - ZnS 在 HgS 沉淀表面上而不在 BaSO_4 沉淀表面上继沉淀。
- 某人计算 $\text{M}(\text{OH})_3$ 沉淀在水中的溶解度时,不分析情况,即用公式 $K_{\text{sp}} = [\text{M}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ 计算,已知 $K_{\text{sp}} = 1 \times 10^{-32}$,求得溶解度为 $4.4 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。试问这种计算方法有无错误?为什么?
- 用过量的 H_2SO_4 沉淀 Ba^{2+} 时, K^+ , Na^+ 均能引起共沉淀。问何者共沉淀严重?此时沉淀组成可能是什么?已知离子半径: $r_{\text{K}^+} = 133 \text{ pm}$, $r_{\text{Na}^+} = 95 \text{ pm}$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 135 \text{ pm}$ 。
- 某溶液中含 SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Mg^{2+} 三种离子,今需分别测定其中的 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} ,而使 Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式沉淀分离除去。问测定 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 时,应分别在什么酸度下进行为好?
- 将 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液混合时,因浓度较高,需加入动物胶凝聚,使其沉淀完全。动物胶是含氨基酸的高分子化合物($\text{p}K_{\text{a}_1} = 2$, $\text{p}K_{\text{a}_2} = 9$),其凝聚作用应在什么酸度条件下进行为好?
- Ni^{2+} 与丁二酮肟(DMG)在一定条件下形成丁二酮肟镍 $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ 沉淀,然后可以采用两种方法测定:一是将沉淀洗涤、烘干,以 $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ 形式称重;二是将沉淀再灼烧成 NiO 的形式称重。采用哪一种方法较好?为什么?
- 用银量法测定下列试样中的 Cl^- 时,选用什么指示剂指示滴定终点比较合适?
 - (1) CaCl_2 ;
 - (2) BaCl_2 ;
 - (3) FeCl_2 ;
 - (4) $\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{PO}_4$;
 - (5) NH_4Cl ;
 - (6) $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
 - (7) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaCl}$ 。
- 在下列各种情况下,分析结果是准确的,还是偏低或偏高,为什么?
 - (1) $\text{pH} \approx 4$ 时用莫尔法滴定 Cl^- ;
 - (2) 若试液中含有铵盐,在 $\text{pH} \approx 10$ 时,用莫尔法滴定 Cl^- ;
 - (3) 用法扬司法滴定 Cl^- 时,用曙红作指示剂;
 - (4) 用佛尔哈德法测定 Cl^- 时,未将沉淀过滤也未加 1,2-二氯乙烷;
 - (5) 用佛尔哈德法测定 I^- 时,先加铁铵矾指示剂,然后加入过量 AgNO_3 标准溶液。
- 在沉淀重量法中何谓恒重?坩埚和沉淀的恒重温度是如何确定的?
- 何谓均匀沉淀法?其有何优点?试举一均匀沉淀法的实例。

11. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀在纯水中的溶解度是否会受到溶解在纯水中的 CO_2 的影响?

12. 研究 PbSO_4 沉淀时,得到下面著名的实验曲线,试从理论上进行解释(提示:根据均相成核作用和异相成核作用进行解释)。



习 题

1. 已知 $\beta = \frac{[\text{CaSO}_4]_{\text{水}}}{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = 200$, 忽略离子强度的影响, 计算 CaSO_4 的固有溶解度, 并计算饱和 CaSO_4 溶液中, 非离解形式 Ca^{2+} 的百分数。

($1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 37.6%)

2. 已知某金属氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-5}$, 向 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{M}^{2+}$ 溶液中加入 NaOH , 忽略体积变化和各种氢氧基络合物, 计算下列不同情况生成沉淀时的 pH。

- M^{2+} 有 1% 沉淀;
- M^{2+} 有 50% 沉淀;
- M^{2+} 有 99% 沉淀。

(7.3, 7.45, 8.3)

3. 考虑盐效应, 计算下列微溶化合物的溶解度。

- BaSO_4 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中;
- BaSO_4 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 溶液中。

($2.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

4. 考虑酸效应, 计算下列微溶化合物的溶解度。

- CaF_2 在 $\text{pH} = 2.0$ 的溶液中;
- BaSO_4 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中;
- PbSO_4 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_2$ 中;
- CuS 在 $\text{pH} = 0.5$ 的饱和 H_2S 溶液中 ($[\text{H}_2\text{S}] \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $4.2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $6.5 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

5. 计算 BaSO_4 在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{BaCl}_2 - 0.070 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中的溶解度。
($6.44 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
6. 考虑 S^{2-} 的水解, 计算下列硫化物在水中的溶解度。
a. CuS ;
b. MnS 。
($1.23 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
7. 将固体 AgBr 和 AgCl 加入到 50.0 mL 纯水中, 不断搅拌使其达到平衡。计算溶液中 Ag^+ 的浓度。
($1.34 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
8. 计算 CaC_2O_4 在下列溶液中的溶解度。
a. $\text{pH}=4.0$ 的 HCl 溶液中;
b. $\text{pH}=3.0$ 含有草酸总浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中。
($7.2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
9. 计算 CaCO_3 在纯水中的溶解度和平衡时溶液的 pH 。
($8.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, 9.90$)
10. 为了防止 AgCl 从含有 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 和 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 的溶液中析出沉淀, 应加入氨的总浓度为多少(忽略溶液体积变化)?
($0.24 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
11. 计算 AgI 在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液中的溶解度。
($2.8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
12. 今有 $\text{pH}=3.0$ 含有 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 和 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HF}$ 及 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 的溶液。问: a. EDTA 对沉淀的络合效应是否可以忽略? b. 能否生成 CaF_2 沉淀?
(可以忽略, 生成 CaF_2 沉淀)
13. 于 100 mL 含 0.1000 g Ba^{2+} 的溶液中, 加入 $50 \text{ mL } 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。问溶液中还剩留多少克的 Ba^{2+} ? 如沉淀用 100 mL 纯水或 $100 \text{ mL } 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 洗涤, 假设洗涤时达到了沉淀平衡, 问各损失 BaSO_4 多少毫克?
($3.3 \text{ mg}, 0.245 \text{ mg}, 6.2 \times 10^{-4} \text{ mg}$)
14. 考虑络合效应, 计算下列微溶化合物的溶解度。
a. AgBr 在 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 溶液中;
b. BaSO_4 在 $\text{pH}=8.0$ 的 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 溶液中。
($4.74 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, 6.3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
15. 某溶液含有 Ba^{2+} , EDTA 和 SO_4^{2-} 。已知其分析浓度分别为 $c_{\text{Ba}^{2+}} = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_Y = 0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。欲利用 EDTA 的酸效应阻止 BaSO_4 沉淀生成, 则溶液的 pH 至少应大于多少? 已知 BaSO_4 的 $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-10}$, $K_{\text{BaY}} = 10^{7.8}$, pH 与 $\lg \alpha_{Y(\text{H})}$ 的有关数据如下:

pH	8.9	9.7	9.3	9.5	9.7	10.0
$\lg \alpha_{Y(\text{H})}$	1.38	1.2	1.0	0.80	0.70	0.45

(pH > 9.5)

16. 下列情况下有无沉淀生成?

- a. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HF}_2$ 溶液等体积相混合;
 b. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 溶液与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液等体积相混合;
 c. $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 - 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液等体积相混合。

$$(1.39 \times 10^{-8} > K_{\text{sp}}, 8.9 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}, 1.62 \times 10^{-14} < K_{\text{sp}})$$

17. 计算 AgCl 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中的溶解度 (Ag^+ 消耗 NH_3 的浓度忽略不计)。

$$(7.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

18. 计算 CdS 在 $\text{pH} = 9.0$, $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ 总浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液中的溶解度 (忽略离子强度和 Cd^{2+} 的氢氧基络合物的影响)。

$$(2.24 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

19. 考虑生成氢氧基络合物的影响, 计算 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在 $\text{pH} = 10$ 的溶液中的溶解度。此时溶液中 Zn^{2+} 的主要存在形式是什么?

$$(2.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{Zn}(\text{OH})_3^-, \text{Zn}(\text{OH})_2)$$

20. Ag^+ 能与 Cl^- 生成 AgCl 沉淀和 AgCl_2^- , AgCl_2^- 络合物。

(1) 计算 $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 AgCl 沉淀的溶解度;

(2) $[\text{Cl}^-]$ 多大时, AgCl 沉淀的溶解度最小?

$$(2.18 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, 3.02 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

21. 有 0.5000 g 的纯 KIO_x , 将它还原为 I^- 后, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定, 用去 23.36 mL , 求该化合物的分子式。



22. 计算下列换算因数。

- a. 根据 PbCrO_4 测定 Cr_2O_3 ;
 b. 根据 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 测定 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
 c. 根据 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 测定 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 P_2O_5 ;
 d. 根据 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO})_3\text{Al}$ 测定 Al_2O_3 。

23. 推导一元弱酸盐的微溶化合物 MA_2 在下列溶液中溶解度的计算公式。

- a. 在强酸溶液中;
 b. 在酸性溶液中和过量沉淀剂 A^- 存在下;
 c. 在过量 M^{2+} 存在下的酸性溶液中;
 d. 在过量络合剂 L 存在下 (只形成 ML 络合物) 的酸性溶液中。

$$\text{a. } s = \sqrt[3]{K_{\text{sp}} \left(\frac{[\text{H}^+] + K_{\text{a}}}{2K_{\text{a}}} \right)^2}; \quad \text{b. } s = K_{\text{sp}} \left(\frac{[\text{H}^+] + K_{\text{a}}}{K_{\text{a}} \cdot c_{\text{A}^-}} \right)^2;$$

$$\text{c. } s = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{M}^{2+}}} \left(\frac{[\text{H}^+] + K_{\text{a}}}{2K_{\text{a}}} \right)^2}; \quad \text{d. } s = \sqrt[3]{K_{\text{sp}} \cdot \beta \frac{c_{\text{L}}}{\alpha_{\text{L}(\text{H})}} \cdot \left(\frac{[\text{H}^+] + K_{\text{a}}}{2K_{\text{a}}} \right)^2}$$

24. 称取含砷试样 0.500 0 g, 溶解后在弱碱性介质中将砷处理为 AsO_4^{3-} , 然后沉淀为 Ag_3AsO_4 。将沉淀过滤、洗涤, 最后将沉淀溶于酸中。以 $0.100 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液滴定其中的 Ag^+ 至终点, 消耗 45.45 mL。计算试样中砷的质量分数。

(22.70%)

25. 称取 CaC_2O_4 和 MgC_2O_4 纯混合试样 0.624 0 g, 在 500°C 下加热, 定量转化为 CaCO_3 和 MgCO_3 后为 0.483 0 g。a. 计算试样中 CaC_2O_4 和 MgC_2O_4 的质量分数; b. 若在 900°C 加热该混合物, 定量转化为 CaO 和 MgO 的质量为多少克?

(a. 76.06%, 23.94%; b. 0.261 4 g)

26. 称取纯 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 混合物 0.562 2 g, 在加热状态下通氢气将 Fe_2O_3 还原为 Fe , 此时 Al_2O_3 不改变。冷却后称量该混合物为 0.458 2 g。计算试样中 Fe , Al 的质量分数。

(43.06%, 20.34%)

27. 称取含有 NaCl 和 NaBr 的试样 0.628 0 g, 溶解后用 AgNO_3 溶液处理, 得到干燥的 AgCl 和 AgBr 沉淀 0.506 4 g。另称取相同质量的试样 1 份, 用 $0.105 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定至终点, 消耗 28.34 mL。计算试样中 NaCl 和 NaBr 的质量分数。

(10.94%, 29.49%)

28. 称取纯 NaCl 0.580 5 g, 溶于水后用 AgNO_3 溶液处理, 定量转化后得到 AgCl 沉淀 1.423 6 g。计算 Na 的相对原子质量。(已知 Cl 和 Ag 的相对原子质量分别为 35.453 和 107.868)

(22.990)

29. 称取含硫的纯有机化合物 1.000 0 g。首先用 Na_2O_2 熔融, 使其中的硫定量转化为 Na_2SO_4 , 然后溶解于水, 用 BaCl_2 溶液处理, 定量转化为 BaSO_4 1.089 0 g。计算: a. 有机化合物中硫的质量分数; b. 若有机化合物的摩尔质量为 $214.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求该有机化合物中硫原子个数。

(a. 14.96%, b. 1)

30. 称取 AgCl 和 AgBr 纯混合物 0.427 3 g, 然后用氯气处理, 使其中的 AgBr 定量转化为 AgCl 。若混合物中 AgBr 的质量分数为 0.600 0, 用氯气处理后, AgCl 共多少克?

(0.366 6 g)

31. 称取某一纯铁的氧化物试样 0.543 4 g, 然后通入氢气将其中的氧全部还原除去后, 残留物为 0.380 1 g。计算该铁的氧化物的分子式。

(Fe_2O_3)

32. 为了测定长石中 K , Na 的含量, 称取试样 0.503 4 g。首先使其中的 K , Na 定量转化为 KCl 和 NaCl 0.120 8 g, 然后溶解于水, 再用 AgNO_3 溶液处理, 得到 AgCl 沉淀 0.251 3 g。计算长石中 K_2O 和 Na_2O 的质量分数。

(10.67%, 3.77%)

第6章

吸光光度法

吸光光度法是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的分析方法,包括比色法、可见及紫外吸光光度法及红外光谱法等。本章重点讨论可见光区的吸光光度法。

6.1 概 述

6.1.1 吸光光度法的特点

1. 光的基本性质

光是一种电磁波。根据波长或频率排列,得到如表 6-1 所示的电磁波谱表。

表 6-1 电磁波谱范围表

光谱名称	波长范围	跃迁类型	辐 射 源	分析方法
X 射 线	$10^{-1} \sim 10$ nm	K 和 L 层电子	X 射线管	X 射线光谱法
远紫外光	$10 \sim 200$ nm	中层电子	氢、氘、氙灯	真空紫外光度法
近紫外光	$200 \sim 400$ nm	价电子	氢、氘、氙灯	紫外光度法
可 见 光	$400 \sim 750$ nm	价电子	钨灯	比色及可见光度法
近红外光	$0.75 \sim 2.5$ μm	分子振动	碳化硅热棒	近红外光度法
中红外光	$2.5 \sim 5.0$ μm	分子振动	碳化硅热棒	中红外光度法
远红外光	$5.0 \sim 1\,000$ μm	分子转动和振动	碳化硅热棒	远红外光度法
微 波	$0.1 \sim 100$ cm	分子转动	电磁波发生器	微波光谱法
无线电波	$1 \sim 1\,000$ m			核磁共振光谱法

2. 吸收光谱产生的原理

吸收光谱有原子吸收光谱和分子吸收光谱。

原子吸收光谱是由原子外层电子选择性地吸收某些波长的电磁波而引起的。原子吸收分光光度法就是根据原子的这一性质建立起来的。

分子吸收光谱比较复杂。这是由分子结构的复杂性所引起的。图 6-1 是双原子分子的能级示意图。从图中可看出,在同一电子能级中有几个振动能级,而在同一振动能级中又有几个转动能级。电子能级间的能量差一般为 1~20 电子伏特(eV)。因此,由电子能级跃迁而产生吸收光谱,位于紫外及可见光部分。这种由价电子跃迁而产生的分子光谱称为电子光谱。

在电子能级变化时,不可避免地也伴随着分子振动和转动的能级的变化。因此,分子的电子光谱通常比原子的线状光谱复杂得多,呈带状光谱。由分子振动能级(能级间的能量差约 0.05~1 eV)和转动能级(能级间的能量差小于 0.05 eV)的跃迁而产生的吸收光谱,成为振动-转动光谱或红外吸收光谱。各种物质的分子对红外光的选择吸收与其分子结构密切相关,故红外吸收光谱法可应用于分子结构的研究。

理论上将具有同一波长的光称为单色光,由不同波长组成的光称为复合光。波长在 200~400 nm 范围的光称为紫外光。人眼能感觉到的光的波长大约在 400~750 nm 之间,称为可见光,它是由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等各种色光按一定比例混合而成的。各种色光的波长范围不同(称为波段)。物质的颜色是因物质对不同波长的光具有选择性

吸收作用而产生的。表 6-2 列出了物质的颜色和吸收光之间的关系。表中两种相对应颜色的光称为互补色光,将它们按一定比例混合,可得到白光。

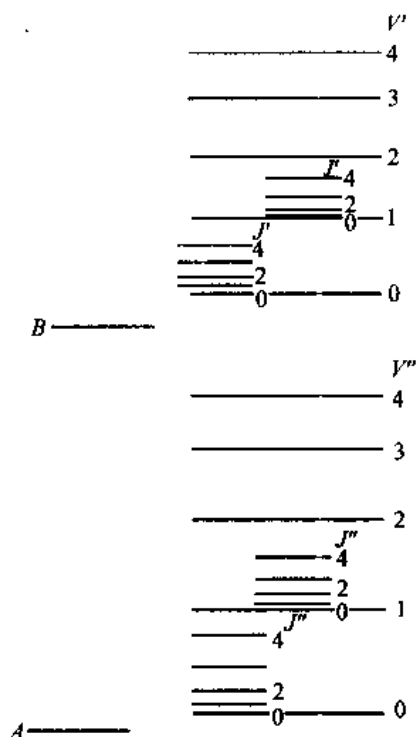


图 6-1 双原子分子中电子振动和转动能级示意图

A 和 B 为电子能级; V' (0, 1, 2, 3, 4) 和 V'' (0, 1, 2, 3, 4) 为振动能级; J' (0, 1, 2, 3, 4) 和 J'' (0, 1, 2, 3, 4) 为转动能级

表 6-2 物质颜色和吸收颜色的关系

物质颜色	吸 收 光	
	颜 色	波长范围 λ/nm
黄 绿	紫	400~450
黄	蓝	450~480
橙	绿 蓝	480~490
红	蓝 绿	490~500
紫 红	绿	500~560
紫	黄 绿	560~580
蓝	黄	580~600
绿 蓝	橙	600~650
蓝 绿	红	650~750

以上粗略地用物质对各种色光的选择吸收来说明物质呈现的颜色。如果测量某种物质对不同波长单色光的吸收程度,以波长为横坐标,吸光度为纵坐标作图,可得到一条吸收光谱曲线或光吸收曲线,它能更清楚地描述物质对光的吸收情况。图 6-2 是 KMnO_4 溶液的光吸收曲线。从图可以看出,在可见光范围内, KMnO_4 溶液对波长 525nm 附近绿色光的吸收最强,而对紫色和红色的吸收

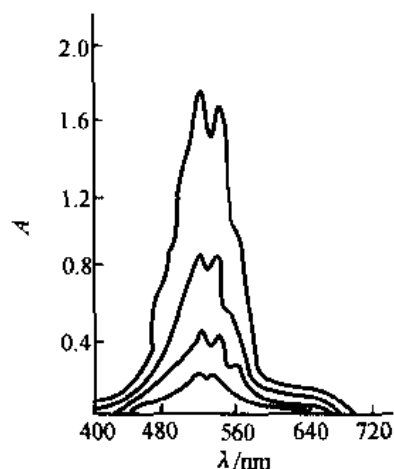
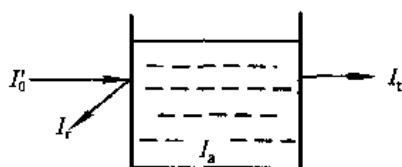
图 6-2 KMnO_4 溶液的光吸收曲线

图 6-3 光通过溶液的情况

很弱。光吸收程度最大处的波长叫做最大吸收波长,用 λ_{max} 表示。 KMnO_4 溶液的 $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$ 。浓度不同时,光吸收曲线形状相同,最大吸收波长不变,只是相应的吸光度大小不同。

3. 目视比色法和吸光光度法的特点

目视比色法和吸光光度法主要用于测定试样中的微量组分,它们的特点是:

a. 灵敏度高。常用于测定试样中质量分数为 $1\% \sim 10^{-5}$ 的微量组分,甚至可测定低至质量分数为 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 的痕量组分。b. 准确度较高。一般目视比色法的相对误差为 $5\% \sim 10\%$,吸光光度法为 $2\% \sim 5\%$ 。c. 应用广泛。几乎所有的无机离子和许多有机化合物都可以直接或间接地用目视比色法或吸光光度法进行测定。d. 仪器简单、操作简便、快速。近年来,由于新的、灵敏度高、选择性好的显色剂和掩蔽剂的不断出现,常常可不经分离就能直接进行比色或吸光光度测定。

6.1.2 光吸收的基本定律

1. 朗伯-比尔定律

当一束平行单色光通过任何均匀、非散射的固体、液体或气体介质时,一部分被吸收,一部分透过介质,一部分被器皿的表面反射。如图 6-3 所示,设入射光强度为 I'_0 ,吸收光强度为 I_a ,透过光强度为 I_t ,反射光强度为 I_r ,则

$$I'_0 = I_a + I_t + I_r \quad (1)$$

在吸光光度分析法中,通常将试液和空白溶液分别置于同样质料及厚度的吸收池中,然后让强度为 I'_0 的单色光分别通过这两个吸收池,再测量其透过光的强度。此时反射光强度基本上是不变的,且其影响可以相互抵消,故上式可简化为:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2)$$

透过光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之比称为透射比或透光度,用 T 表示:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (6-1)$$

溶液的透射比愈大,表示它对光的吸收愈小;相反,透射比愈小,表示它对光的吸收愈大。

实践证明,溶液对光的吸收程度,与溶液浓度、液层厚度及入射光波长等因素有关。如果保持入射光波长不变,则溶液对光的吸收程度只与溶液浓度和液层厚度有关。朗伯(Lambert J H)和比尔(Beer A)分别于 1760 和 1852 年研究了光的吸收与溶液层的厚度及溶液浓度的定量关系,二者结合称为朗伯-比尔定律,也称为光的吸收定律。

当一束强度为 I_0 的平行单色光垂直照射到长度为 b 的液层、浓度为 c 的溶液时,由于溶液中吸光质点(分子或离子)的吸收,通过溶液后光的强度减弱为

I , 则

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = Kbc \quad (6-2)$$

式中: A 为吸光度, K 为比例常数。

吸光度 A 与溶液的透射比的关系为

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} \quad (6-3)$$

式(6-2)是朗伯-比尔定律的数学表达式。它表明:当一束单色光通过含有吸光物质的溶液后,溶液的吸光度与吸光物质的浓度及吸收层厚度成正比。这是进行定量分析的理论基础。式中比例常数 K 与吸光物质的性质、入射光波长及温度等因素有关。

在含有多种吸光物质的溶液中,由于各吸光物质对某一波长的单色光均有吸收作用,如果各吸光物质的吸光质点之间相互不发生化学反应,当某一波长的单色光通过这样一种含有多种吸光物质的溶液时,溶液的总吸光度应等于各吸光物质的吸光度之和。这一规律称吸光度的加和性。根据这一规律,可以进行多组分的测定及某些化学反应平衡常数的测定。

2. 摩尔吸收系数和桑德尔灵敏度

式(6-2)中的 K 值随 c, b 所取单位不同而不同。当浓度 c 用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 液层厚度 b 用 cm 为单位表示,则 K 用另一符号 ϵ 来表示。 ϵ 称为摩尔吸收系数,其单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,它表示物质的量浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,液层厚度为 1 cm 时溶液的吸光度。这时,式(6-2)变为:

$$A = \epsilon bc \quad (6-4)$$

在分析实践中,不能直接取浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的有色溶液来测定 ϵ 值,而是在适当的低浓度时测定该有色溶液的吸光度,通过计算求得 ϵ 值。 ϵ 反映吸光物质对光的吸收能力,也反映用吸光光度法测定该吸光物质的灵敏度。在一定条件下它们是一常数。同一物质与不同显色剂反应生成不同有色化合物时,具有不同的 ϵ 值。因此 ϵ 值是选择显色反应的重要依据。

溶液中吸光物质的浓度常因解离等化学反应而改变,若不考虑这种情况,以被测物质的总浓度代替平衡浓度计算,所得的为条件摩尔吸收系数,以 ϵ' 表示。

吸光光度分析的灵敏度还常用桑德尔(Sandell)灵敏度(灵敏度指数) S 来表示。 S 是指当仪器的检测极限为 $A = 0.001$ 时,单位截面积光程内所能检测出来的吸光物质的最低含量,其单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, S 与 ϵ 及吸光物质摩尔质量 M

的关系为:

$$S = \frac{M}{\epsilon} \quad (6-5)$$

6.1.3 比色法和吸光光度法及其仪器

1. 目视比色法

用眼睛观察、比较溶液颜色深度以确定物质含量的方法称为目视比色法。其优点是仪器简单,操作简便,适宜于大批试样的分析。灵敏度高,因为是在复合光—白光下进行测定,故某些显色反应不符合朗伯—比尔定律时,仍可用该法进行测定。其主要缺点是准确度不高,标准系列不能久存,需要在测定时临时配制。

2. 吸光光度法

吸光光度法是借助分光光度计来测量一系列标准溶液的吸光度,绘制标准曲线,然后根据被测试液的吸光度,从标准曲线上求得被测物质的浓度或含量。吸光光度法与目视比色法在原理上并不完全一样。吸光光度法是比较有色溶液对某一波长光的吸收情况,目视比色法则是比较透过光的强度。例如,测定溶液中 KMnO_4 的含量时,吸光光度法测量的是 KMnO_4 溶液对黄绿色光的吸收情况,目视比色法则是比较 KMnO_4 溶液透过红紫色光的强度。

吸光光度法的特点是:因入射光是纯度较高的单色光,故使偏离朗伯—比尔定律的情况大为减少,标准曲线直线部分的范围更大,分析结果的准确度较高。因可任意选取某种波长的单色光,故利用吸光度的加和性,可同时测定溶液中两种或两种以上的组分。由于入射光的波长范围扩大了,许多无色物质,只要它们在紫外或红外光区域内有吸收峰,都可以用吸光光度法进行测定。

3. 分光光度计及其基本部件

分光光度计一般按工作波长范围分类,紫外、可见分光光度计主要应用于无机物和有机物含量的测定,红外分光光度计主要用于结构分析。分光光度计又可分为单光束和双光束两类。722 型分光光度计是数字显示的单光束、可见分光光度计。其光学系统如图 6-4 所示。

分光光度计的基本部件有:光源、单色器、比色皿、检测器和显示装置。

a. 光源 通常用 6~12 V 钨丝灯作可见光区的光源,发出的连续光谱在 360~800 nm 范围内。光源应该稳定,即要求电源电压保持稳定。为此,通常在仪器内同时配有电源稳压器。

b. 单色器 单色器的作用是将光源发出的连续光谱分解为单色光的装置。分为棱镜和光栅。

棱镜是根据光的折射原理而将复合光色散为不同波长的单色光,然后再让

所需波长的光通过一个很窄的狭缝照射到吸收池上。它由玻璃或石英制成。玻璃棱镜用于可见光范围,石英棱镜则在紫外和可见光范围均可使用。

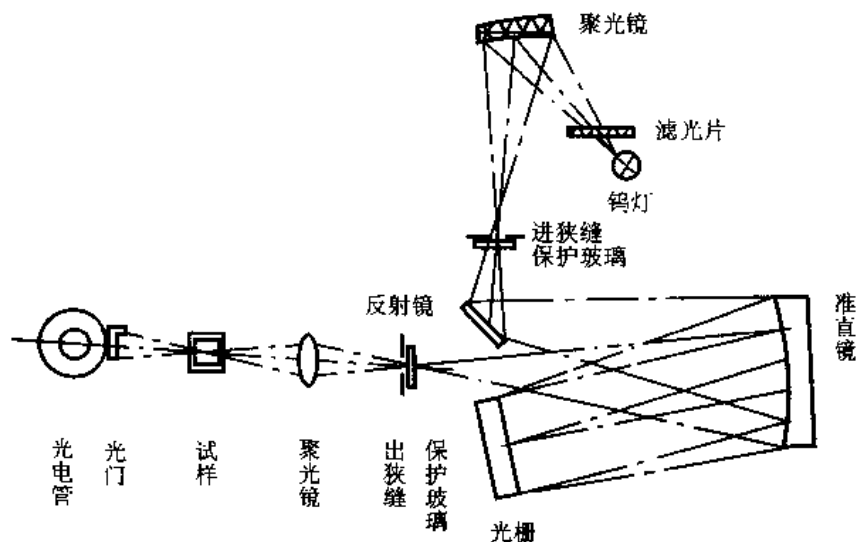


图 6-4 722 型分光光度计光学系统图

光栅是根据光的衍射和干涉原理将复合光色散为不同波长的单色光,然后再让所需波长的光通过狭缝照射到吸收池上。它的分辨率比棱镜大,可用的波长范围也较宽。

c. 比色皿 也称吸收池。用于盛放试液的容器。它是由无色透明、耐腐蚀、化学性质相同、厚度相等的玻璃制成的,按其厚度分为 0.5 cm, 1 cm, 2 cm, 3 cm 和 5 cm。在可见光区测量吸光度时使用玻璃吸收池,紫外区则使用石英吸收池。使用比色皿时应注意保持清洁、透明,避免磨损透光面。

d. 检测器 检测器的作用是接受从比色皿发出的透射光并转换成电信号进行测量。分为光电管和光电倍增管。

光电管是一个真空或充有少量惰性气体的二极管。阴极是金属做成的半圆筒,内侧涂有光敏物质,阳极为一金属丝。光电管依其对光敏感的波长范围不同分为红敏和紫敏两种。红敏光电管是在阴极表面涂银和氧化铯,适用波长范围为 625~1 000 nm;紫敏光电管是阴极表面涂铊和铯,适用波长范围为 200~625 nm。

光电倍增管是由光电管改进而成的,管中有若干个称为倍增极的附加电极。因此,可使光激发的电流得以放大,一个光子约产生 $10^6 \sim 10^7$ 个电子。它的灵敏度比光电管高 200 多倍。适用波长范围为 160~700 nm。光电倍增管在现代的分光光度计中被广泛采用。

e. 显示装置 显示装置的作用是把放大的信号以吸光度 A 或透射比 T 的

方式显示或记录下来。分光光度计常用的显示装置是检流计、微安表、数字显示记录仪。

6.2 光度分析法的设计

6.2.1 显色反应

测定某种物质时,如果待测物质本身有较深的颜色,就可以进行直接测定,但大多数待测物质是无色或很浅的颜色,故需要选适当的试剂与被测离子反应生成有色化合物再进行测定,这是分光光度法测定金属离子最常用的方法。此反应称为显色反应,所用的试剂称为显色剂。

1. 显色反应的选择

按显色反应的类型来分,主要有氧化还原反应和络合反应两大类,而络合反应是最主要的。对于显色反应一般应满足下列要求:

a. 选择性好,干扰少,或干扰容易消除;灵敏度足够高,有色物质的 ϵ 应大于 10^4 。

b. 有色化合物的组成恒定,符合一定的化学式。对于形成不同络合比的络合反应,必须注意控制实验条件,使生成一定组成的络合物,以免引起误差。

c. 有色化合物的化学性质应足够稳定,至少保证在测量过程中溶液的吸光度基本恒定。这就要求有色化合物不容易受外界环境条件的影响,如日光照射、空气中的氧和二氧化碳的作用等,此外,也不应受溶液中其他化学因素的影响。

d. 有色化合物与显色剂之间的颜色差别要大,即显色剂对光的吸收与络合物的吸收有明显区别,一般要求两者的吸收峰波长之差 $\Delta\lambda$ (称为对比度) 大于 60 nm。

2. 显色剂

无机显色剂在光度分析中应用不多,这主要是因为生成的络合物不够稳定,灵敏度和选择性也不高。例如用 KSCN 作显色剂测铁、钼、钨和铌;用钼酸铵作显色剂测硅、磷和钒;用过氧化氢作显色剂测钛等。

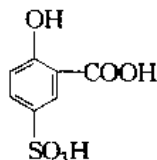
在光度分析中应用较多的是有机显色剂,有机显色剂及其产物的颜色与它们的分子结构有密切关系。有机显色剂分子中一般都含有生色团和助色团。生色团是某些含不饱和键的基团,如偶氮基、对醌基和羰基等。这些基团中的 π 电子被激发时所需能量较小,波长 200 nm 以上的光就可以做到,故往往可以吸收可见光而表现出颜色。助色团是某些含孤对电子的基团,如氨基、羟基和卤代基等。这些基团与生色团上的不饱和键相互作用,可以影响生色团对光的吸收,

使颜色加深。

有机显色剂种类繁多。现简单介绍几种如下：

a. 磺基水杨酸 属于 OO 型螯合剂, 可与很多高价金属离子生成稳定的螯合物, 主要用于测定 Fe^{3+} 。磺基水杨酸与 Fe^{3+} 在 pH 1.8~2.5 时生成紫红色的 FeSsal^+ ; 在 pH 4~8 时生成褐色的 $\text{Fe}(\text{Ssal})_2^-$; pH 8~11.5 时生成黄色的 $\text{Fe}(\text{Ssal})_3^{3-}$; pH 大于 12 时, 有色络合物被破坏而生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

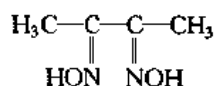
$$\text{FeSsal}^+ \quad \lambda_{\max} = 520 \text{ nm}, \epsilon = 1.6 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$



磺基水杨酸

b. 丁二酮肟 属于 NN 型螯合显色剂, 用于测定 Ni^{2+} 。在 NaOH 碱性溶液中, 有氧化剂(如过硫酸铵)存在时, 试剂与 Ni^{2+} 生成可溶性红色络合物。

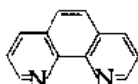
$$\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}, \epsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}。$$



丁二酮肟

c. 1,10-邻二氮菲 属于 NN 型螯合显色剂, 是目前测定微量 Fe^{2+} 的较好试剂。用还原剂(如盐酸羟胺)先将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 然后在 pH 3~9(一般控制 pH 5~6)的条件下, Fe^{2+} 与试剂作用生成稳定的桔红色络合物。

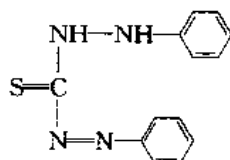
$$\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}, \epsilon = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}。$$



1,10-邻二氮菲

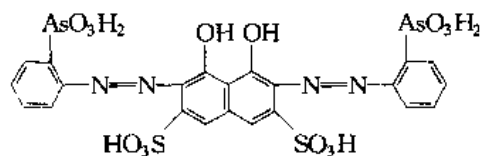
d. 二苯硫脲 属于含 S 显色剂, 是目前萃取光度测定 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 等很多重金属离子的重要试剂。采用控制酸度及加入掩蔽剂的方法, 可以消除重金属离子之间的干扰, 提高反应的选择性。如 Pb^{2+} 的二苯硫脲络合物。

$$\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}, \epsilon = 6.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}。$$



二苯硫脲

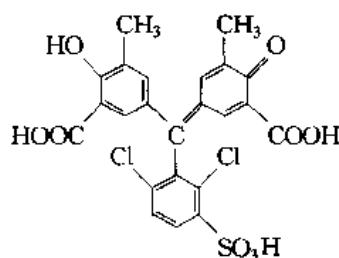
e. 偶氮肿Ⅲ(铀试剂Ⅲ) 属于偶氮类螯合剂,可在强酸性溶液中与 Th(IV), Zr(IV), U(IV) 等生成稳定的有色络合物,也可以在弱酸性溶液中与稀土金属离子生成稳定的有色络合物,是测定这些金属离子的良好显色剂。



偶氮肿Ⅲ

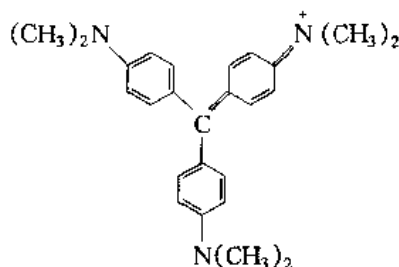
f. 铬天青 S 属于三苯甲烷类螯合显色剂,是测定 Al^{3+} 的很好试剂,在 pH 5~5.8 的条件下显色。

$$\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}, \epsilon = 5.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$



铬天青 S

g. 结晶紫 属于三苯甲烷类碱性染料,常用于测定 Ti^{3+} 。在 HBr 介质中,试剂与 TiBr_4^- 生成有色的离子缔合物,可被醋酸异戊酯萃取。



结晶紫

3. 多元络合物

多元络合物是由三种或三种以上的组分所形成的络合物。目前应用较多的是由一种金属离子与两种配位体所组成的三元络合物。三元络合物在吸光光度分析中应用较普遍。以下介绍几种重要的三元络合物类型。

a. 三元混配络合物 金属离子与一种络合剂形成未饱和络合物,然后与另一种络合剂结合,形成三元混合配位络合物,简称三元混配络合物。例如, V(V), H_2O_2 和吡啶偶氮间苯二酚(PAR)形成 1:1:1 的有色络合物,可用于钒

的测定,其灵敏度高,选择性好。

b. 离子缔合物 金属离子首先与络合剂生成络阴离子或络阳离子,然后再与带反电荷的离子生成离子缔合物。这类化合物主要用于萃取光度测定。例如, Ag^+ 与 1,10-邻二氮菲形成阳离子,再与溴邻苯三酚红的阴离子形成深蓝色的离子缔合物。用 F^- 、 H_2O_2 、EDTA 作掩蔽剂,可测定微量 Ag^+ 。

作为离子缔合物的阳离子,有碱性染料、1,10-邻二氮菲及其衍生物、安替比林及其衍生物、氯化四苯砷(或磷、锑)等;作为阴离子,有 X^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- ,无机杂多酸和某些酸性染料等。

c. 金属离子-络合剂-表面活性剂体系 许多金属离子与显色剂反应时,加入某些表面活性剂,可以形成胶束化合物,它们的吸收峰向长波方向移动(红移),而测定的灵敏度显著提高。目前,常用于这类反应的表面活性剂有溴化十六烷基吡啶、氯化十四烷基二甲基苄胺、氯化十六烷基三甲基铵、溴化十六烷基三甲基铵、溴化羟基十二烷基三甲基铵、OP 乳化剂。例如,稀土元素、二甲酚橙及溴化十六烷基吡啶反应,生成三元络合物,在 pH 8~9 时呈蓝紫色,用于痕量稀土元素总量的测定。

d. 杂多酸 溶液在酸性的条件下,过量的钼酸盐与磷酸盐、硅酸盐、砷酸盐等含氧的阴离子作用生成杂多酸,可作为吸光光度法测定相应的磷、硅、砷等元素的基础。杂多酸法需要还原反应的酸度范围较窄,必须严格控制反应条件。很多还原剂都可应用于杂多酸法中。氯化亚锡及某些有机还原剂,例如 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸加亚硫酸盐和氢醌常用于磷的测定。硫酸胍在煮沸溶液中作砷钼酸盐和磷钼酸盐的还原剂。抗坏血酸也是较好的还原剂。

6.2.2 显色条件的选择

确定了显色反应以后,还要确定合适的反应条件,这一般是通过实验研究来得到的。这些实验条件包括:溶液酸度,显色剂用量,试剂加入顺序,显色时间,显色温度,有机络合物的稳定性及共存离子的干扰等。

1. 溶液的酸度

酸度对显色反应的影响主要表现为:

a. 影响显色剂的平衡浓度和颜色 显色反应所用的显色剂不少是有机弱酸,显然,溶液酸度的变化,将影响显色剂的平衡浓度,并影响显色反应的完全程度。例如,金属离子 M 与显色剂 HR 作用,生成有色络合物 MR:



可见增大溶液的酸度,将对显色反应不利。

另外,有一些显色剂具有酸碱指示剂的性质,即在不同的酸度下有不同的颜

色。例如 1-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR),当溶液 pH 小于 6 时,它主要以 H_2R 形式(黄色)存在;在 pH 7~12 时,主要以 HR^- 形式(橙色)存在;pH 大于 13 时,主要以 R^{2-} 形式(红色)存在。大多数金属离子和 PAR 生成红色或红紫色络合物,因而 PAR 只适宜在酸性或弱碱性中进行光度测定。在强碱性溶液中,显色剂本身已显红色,光度测定难以进行。又如,二甲酚橙在 pH 小于 6 时呈黄色,pH 大于 6 时呈红色。而二甲酚橙与金属离子生成红色络合物,因此光度测定只能在稀酸或弱酸介质中进行。

b. 影响被测金属离子的存在状态 大多数金属离子很容易水解,当溶液的酸度降低时,它们在水溶液中除了以简单的金属离子形式存在之外,还可能形成一系列氢氧基或多核氢氧基络离子。酸度更低时,可能进一步水解生成碱式盐或氢氧化物沉淀。这都影响着显色反应的进行。

c. 影响络合物的组成 对于某些生成逐级络合物的显色反应,酸度不同,络合物的络合比往往不同,其颜色也不同。例如磺基水杨酸与 Fe^{3+} 的显色反应,当溶液 pH 为 1.8~2.5,4~8,8~11.5 时,将分别生成络合比为 1:1(紫红色)、1:2(棕褐色)和 1:3(黄色)三种颜色的络合物,故测定时应严格控制溶液的酸度。

显色反应的适宜酸度是通过实验来确定的。具体方法是:固定溶液中被测组分与显色剂的浓度,调节溶液不同的 pH,测定溶液吸光度。用 pH 作横坐标,吸光度作纵坐标,作出 pH 与吸光度关系曲线(见图 6-5),从中找出适宜的 pH 范围。

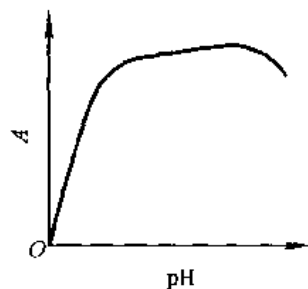
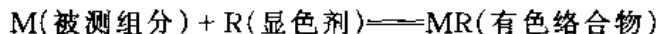


图 6-5 吸光度和溶液酸度的关系

2. 显色剂的用量

显色反应一般可用下式表示:



为了使显色反应进行完全,一般需加入过量的显色剂。但显色剂不是越多越好。对于有些显色反应,显色剂加入太多,反而会引起副反应,对测定不利。在实际工作中,通常根据实验结果来确定显色剂的用量。

显色剂用量对显色反应的影响一般有三种可能的情况,如图 6-6(a),(b)和(c)所示。其中(a)的曲线形状比较常见,当显色剂用量达到某一数值时,吸光度不再增大,出现 ab 平坦部分,这意味着显色剂用量已足够,于是可在 ab 之间选择合适的显色剂用量。(b)与(a)不同之处是平坦部分较窄,即当显色剂浓度继续增大时,试液的吸光度反而下降。例如用 SCN^- 测定 $Mo(V)$ 时, $Mo(V)$ 与 SCN^- 生成 $Mo(SCN)_3^{2+}$ (浅红)、 $Mo(SCN)_5$ (橙红)、 $Mo(SCN)_6^-$ (浅红)配位数不

同的络合物,用吸光光度法测定时,通常测得的是 $\text{Mo}(\text{SCN})_5$ 的吸光度。因此,如果 SCN^- 浓度太高,由于生成浅红色的 $\text{Mo}(\text{SCN})_6$ 络合物,将使试液的吸光度降低。遇此情况,必须严格控制显色剂的量,否则得不到正确的结果。(c)与前两种情况完全不同,随显色剂用量增大,试液的吸光度也增大。例如用 SCN^- 测定 Fe^{3+} ,随着 SCN^- 浓度的增大,生成颜色越来越深的高配位数络合物 $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ 和 $\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}$,溶液颜色由橙黄变至血红色。对于这种情况,只有严格地控制显色剂的用量,才能得到准确的结果。

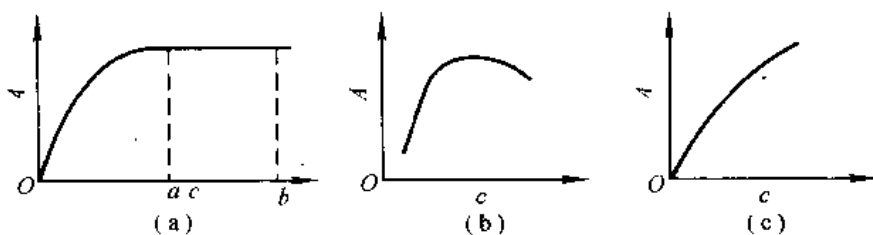


图 6-6 试液吸光度与显色剂浓度的关系

3. 显色反应时间

有些显色反应瞬间完成,溶液颜色很快达到稳定状态,并在较长时间内保持不变;有些显色反应虽能迅速完成,但有色络合物的颜色很快开始褪色;有些显色反应进行缓慢,溶液颜色需经一段时间后才稳定。因此,必须经实验来确定最合适测定的时间区间。实验方法为配制一份显色溶液,从加入显色剂起计算时间,每隔几分钟测量一次吸光度,制作吸光度-时间曲线,根据曲线来确定适宜时间。

4. 显色反应温度

通常,显色反应大多在室温下进行。但是,有些显色反应必需加热至一定温度才能完成。例如,用硅钼酸法测定硅的反应,在室温下需 10 min 以上才能完成;而在沸水浴中,则只需 30 s 便能完成。许多有色化合物在温度较高时容易分解,如 MnO_4^- 溶液长时间煮沸就会与水中的微生物或有机物反应而褪色。

5. 溶剂

有机溶剂常降低有色化合物的解离度,从而提高了显色反应的灵敏度。如在 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的溶液中加入与水混溶的有机溶剂(如丙酮),由于降低了 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的解离度而使颜色加深,提高了测定的灵敏度。此外,有机溶剂还可能提高显色反应的速率,影响有色络合物的溶解度和组成等。如用偶氮氯膦Ⅲ法测定 Ca^{2+} ,加入乙醇后,吸光度显著增大。又如,用氯代磺酚 S 法测定钒(V)时,在水溶液中显色需几小时,加入丙酮后,则只需 30 min。

6. 干扰及其消除方法

试样中存在干扰物质会影响被测组分的测定。例如干扰物质本身有颜色或与显色剂反应,在测量条件下也有吸收,造成正干扰。干扰物质与被测组分反应或与显色剂反应,使显色反应不完全,也会造成干扰。干扰物质在测量条件下从溶液中析出,使溶液变混浊,无法准确测定溶液的吸光度。

为消除以上原因引起的干扰,可采取以下几种方法。

a. 控制溶液酸度 例如用二苯硫脲法测定 Hg^{2+} 时, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} 等均可能发生反应,但如果在稀酸 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$) 介质中进行萃取,则上述离子不再与二苯硫脲作用,从而消除其干扰。

b. 加入掩蔽剂 选取的条件是掩蔽剂不与待测离子作用,掩蔽剂以及它与干扰物质形成的络合物的颜色应不干扰待测离子的测定。如用二苯硫脲法测 Hg^{2+} 时,即使在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中进行萃取,尚不能消除 Ag^+ 和大量 Bi^{3+} 的干扰。这时,加 KSCN 掩蔽 Ag^+ , EDTA 掩蔽 Bi^{3+} 可消除其干扰。

c. 利用氧化还原反应,改变干扰离子的价态 如用铬天青 S 比色测定 Al^{3+} 时, Fe^{3+} 有干扰,加入抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 后,干扰即消除。

d. 利用校正系数 例如,用 SCN^- 测定钢中钨时,可利用校正系数扣除钒(V)的干扰,因为钒(V)与 SCN^- 生成蓝色 $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{SCN})_4]$ 络合物而干扰测定。实验表明,质量分数为 1% 的钒相当于 0.20% 钨(随实验条件不同略有变化)。这样,在测得试样中钒的量后,就可以从钨的结果中扣除钒的影响。

e. 利用参比溶液消除显色剂和某些共存有色离子的干扰 例如,用铬天青 S 比色法测定钢中的铝, Ni^{2+} , Co^{2+} 等干扰测定。为此可取一定量试液,加入少量 NH_4F ,使 Al^{3+} 形成 AlF_6^{3-} 络离子而不再显色,然后加入显色剂及其他试剂,以此作参比溶液,以消除 Ni^{2+} , Co^{2+} 对测定的干扰。

f. 选择适当的波长 例如 MnO_4^- 的最大吸收波长为 525 nm,测定 MnO_4^- 时,若溶液中有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在,由于它在 525 nm 处也有一定的吸收,故影响 MnO_4^- 的测定。为此,可选用 545 nm 甚至 575 nm 波长进行 MnO_4^- 的光度测定。这时,测定灵敏度虽较低,但却在很大程度上消除了 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的干扰。

g. 当溶液中存在有消耗显色剂的干扰离子时,可以通过增加显色剂的用量来消除干扰。

h. 分离 若上述方法均不能奏效时,只能采用适当的预先分离的方法(参看第 8 章)。

6.2.3 测量波长和吸光度范围的选择

1. 测量波长的选择

为了使测定结果有较高的灵敏度,应选择被测物质的最大吸收波长的光作为入射光,这称为“最大吸收原则”。选用这种波长的光进行分析,不仅灵敏度高,而且能够减少或消除由非单色光引起的对朗伯-比尔定律的偏离。

但是,如果在最大吸收波长处有其他吸光物质干扰测定时,则应根据“吸收最大、干扰最小”的原则来选择入射光波长。例如用丁二酮肟光度法测定钢中镍,络合物丁二酮肟镍的最大吸收波长为 470 nm(图 6-7),但试样中的铁用酒石酸钠掩蔽后,在 470 nm 处也有一定吸收,干扰对镍的测定。为避免铁的干扰,可以选择波长 520 nm 进行测定。在 520 nm 虽然测镍的灵敏度有所降低,但酒石酸铁的吸光度很小,可以忽略,因此不干扰镍的测定。

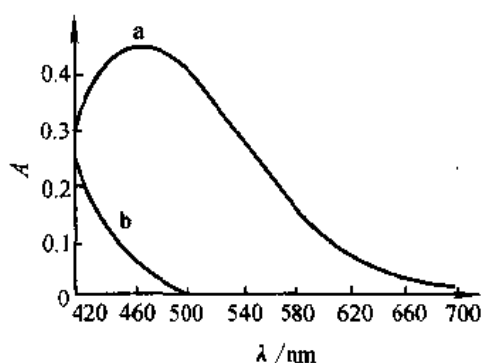


图 6-7 吸收曲线

a. 丁二酮肟镍 b. 酒石酸铁

2. 吸光度范围的选择

从仪器测量误差的角度来看,为了使测量结果得到较高的准确度,一般应控制标准溶液和被测试液的吸光度在 0.2~0.8 范围内(见 6.3.2)。可通过控制溶液的浓度或选择不同厚度的吸收池来达到目的。

6.2.4 参比溶液的选择

在进行光度测量时,利用参比溶液来调节仪器的零点,可以消除由于吸收池壁及溶剂对入射光的反射和吸收带来的误差,并扣除干扰的影响。参比溶液可根据下列情况来选择。

- 当试液及显色剂均无色时,可用蒸馏水作参比溶液。
- 显色剂为无色,而被测试液中存在其他有色离子,可用不加显色剂的被测试液作参比溶液。
- 显色剂有颜色,可选择不加试样溶液的试剂空白作参比溶液。
- 显色剂和试液均有颜色,可将一份试液加入适当掩蔽剂,将被测组分掩蔽起来,使之不再与显色剂作用,而显色剂及其他试剂均按试液测定方法加入,以此作为参比溶液,这样就可以消除显色剂和一些共存组分的干扰。
- 改变加入试剂的顺序,使被测组分不发生显色反应,可以此溶液作为参比溶液消除干扰。

6.2.5 标准曲线的制作

根据光的吸收定律:吸光度与吸光物质的含量成正比,这是光度法进行定量的基础,标准曲线就是根据这一原理制作的。具体方法为:在选择的实验条件下分别测量一系列不同含量的标准溶液的吸光度,以标准溶液中待测组分的含量为横坐标,吸光度为纵坐标作图,得到一条通过原点的直线,称为标准曲线(或工作曲线,如图6-8)。此时测量待测溶液的吸光度,在标准曲线上就可以查到与之相对应的被测物质的含量。

在实际工作中,有时标准曲线不通过原点。造成这种情况的原因比较复杂,可能是由于参比溶液选择不当,吸收池厚度不等,吸收池位置不妥,吸收池透光面不清洁等原因所引起的。若有色络合物的解离度较大,特别是当溶液中还有其他络合剂时,常使被测物质在低浓度时显色不完全。应针对具体情况进行分析,找出原因,加以避免。

6.3 光度分析法的误差

吸光光度法的误差主要来自两方面:一是偏离朗伯-比尔定律;二是吸光度测量引起的误差。

6.3.1 对朗伯-比尔定律的偏离

在吸光光度分析中,经常出现标准曲线不呈直线的情况,特别是当吸光物质浓度较高时,明显地看到通过原点向浓度轴弯曲的现象(个别情况向吸光度轴弯曲)。这种情况称为偏离朗伯-比尔定律(如图6-8)。若在曲线弯曲部分进行定量,将会引起较大的误差。在一般情况下,如果偏离朗伯-比尔定律的程度不严重,即标准曲线弯曲程度不严重,该曲线仍可用于定量分析。

偏离朗伯-比尔定律的原因主要是仪器或溶液的实际条件与朗伯-比尔定律所要求的理想条件不一致。分为以下几类。

1. 非单色光引起的偏离

严格说,朗伯-比尔定律只适用于单色光,但由于单色器色散能力的限制和出口狭缝需要保持一定的宽度,所以目前各种分光光度计得到的入射光实际上都是具有某一波段的复合光。由于物质对不同波长光的吸收程度的不同,因而导致对朗伯-比尔定律的偏离。

为克服非单色光引起的偏离,应尽量使用比较好的单色器,从而获得纯度较高的“单色光”,使标准曲线有较宽的线性范围。此外,应将入射光波长选择在被

测物质的最大吸收处,这不仅保证了测定有较高的灵敏度,而且由于此处的吸收曲线较为平坦,在此最大吸收波长附近各波长的光的 ϵ 值大体相等(见图 6-9),由于非单色光引起的偏离要比在其他波长处小得多。另外,测定时应选择适当的浓度范围,使吸光度读数在标准曲线的线性范围内。

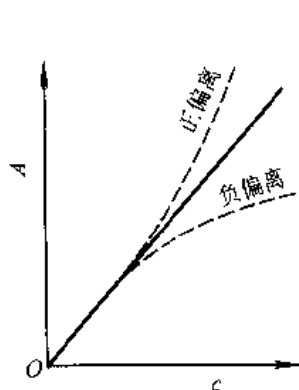


图 6-8 标准曲线及对朗伯-比尔定律的偏离

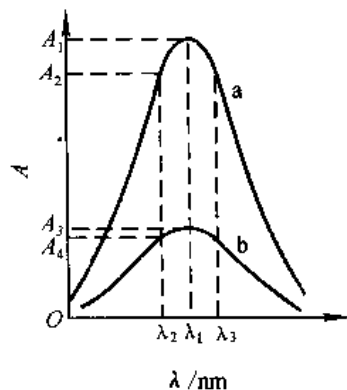


图 6-9 非单色光的影响

2. 介质不均匀引起的偏离

朗伯-比尔定律要求吸光物质的溶液是均匀的。如果被测溶液不均匀,是胶体溶液、乳浊液或悬浮液时,入射光通过溶液后,除一部分被试液吸收外,还有一部分因散射现象而损失,使透射比减少,因而实测吸光度增加,使标准曲线偏离直线向吸光度轴弯曲。故在光度法中应避免溶液产生胶体或混浊。

3. 由于溶液本身的化学反应引起的偏离

溶液对光的吸收程度决定于吸光物质的性质和数目,溶液中的吸光物质常因解离、缔合、形成新化合物或互变异构等化学变化而改变其浓度,因而导致偏离朗伯-比尔定律。

a. 解离 大部分有机酸碱的酸式、碱式对光有不同的吸收性质,溶液的酸度不同,酸(碱)解离程度不同,导致酸式与碱式的比例改变,使溶液的吸光度发生改变。

b. 络合 如果显色剂与金属离子生成的是多级络合物,且各级络合物对光的吸收性质不同,例如在 Fe(III) 与 SCN^- 的络合物中, Fe(SCN)_3 颜色最深, Fe(SCN)^{2+} 颜色最浅,故 SCN^- 浓度越大,溶液颜色越深,即吸光度越大。

c. 缔合 例如在酸性条件下, CrO_4^{2-} 会缔合生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,而它们对光的吸收有很大的不同。

在分析测定中,要控制溶液的条件,使被测组分以一种形式存在,就可以克服化学因素所引起的对朗伯-比尔定律的偏离。

6.3.2 吸光度测量的误差

在吸光光度分析中,除了各种化学条件所引起的误差外,仪器测量不准确也是误差的主要来源。任何光度计都有一定的测量误差。这些误差可能来源于光源不稳定,实验条件的偶然变动,读数不准确等。在吸光光度分析中,我们一定要考虑到这些偶然误差对测定的影响。

在光度计中,透射比的标尺刻度是均匀的。吸光度与透射比为负对数关系,故它的标尺刻度是不均匀的。因此,对于同一台仪器,读数的波动对透射比来说,应基本上为一定值;而对吸光度来说,它的读数波动则不再为定值。由光度计读数标尺上吸光度与透射比的关系可以看出,吸光度越大,读数波动所引起的吸光度误差也越大(如图 6-10)。

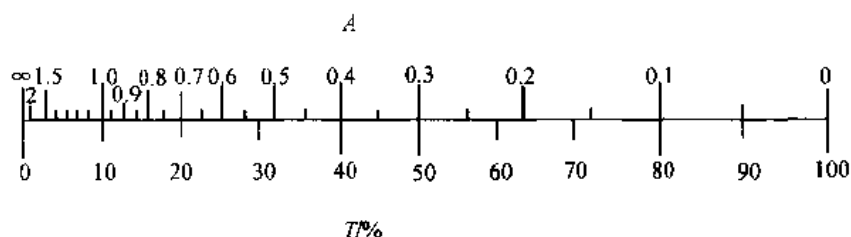


图 6-10 检流计标尺上吸光度与透射比的关系

透射比(或吸光度)在什么范围内具有较小的浓度测量误差呢?首先考虑吸光度 A 的测量误差与浓度 c 的测量误差之间的关系。若在测量吸光度 A 时产生了一个微小的绝对误差 dA ,则测量 A 的相对误差(E_r)为:

$$E_r = \frac{dA}{A} \quad (1)$$

根据朗伯-比尔定律:

$$A = \epsilon bc$$

当 b 为定值时,两边积分得到: $dA = \epsilon b dc$

dc 就是测量浓度 c 的微小的绝对误差。二式相除得到:

$$\frac{dA}{A} = \frac{dc}{c} \quad (2)$$

可见,由于 c 与 A 成正比,则测量的绝对误差 dc 与 dA 也成正比;而测量的相对误差完全相等。

A 与 T 的测量误差之间的关系如下:

$$A = -\lg T = 0.434 \ln T$$

微分

$$dA = -0.434 \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dA}{A} = \frac{dT}{T \ln T} \quad (3)$$

可见,由于 A 与 T 不是正比关系而是负对数关系,它们的测量相对误差并不相等。

于是,由噪音引起的浓度 c 的测量相对误差为:

$$E_r = \frac{dc}{c} \times 100\% = \frac{dA}{A} \times 100\% = \frac{dT}{T \ln T} \times 100\% \quad (4)$$

由于 T 的测量绝对误差或不确定性是固定的,即 $dT = \Delta T = \pm 0.01$,故

$$E_r = \frac{\Delta T}{T \ln T} \times 100\% = \pm \frac{1}{T \ln T} \quad (6-6)$$

浓度 c 的测量相对误差的大小与透射比 T 本身的大小有着复杂的关系,由(6-6)式可计算不同 T 时的相对误差的绝对值 $|E_r|$,根据计算结果作 $|E_r| - T$ 曲线图,如图 6-11 所示。从图中可见,透射比很小或很大时,浓度测量误差都较大,即光度测量最好选吸光度读数在刻度尺的中间而不要落在标尺的两端。在实际测定时,只有使待测溶液的透射比 T 在 15%~65%之间,或使吸光度 A 在 0.2~0.8 之间,才能保证测量的相对误差较小。当吸光度 $A = 0.434$ (或透射比 $T = 36.8\%$) 时,测量的相对误差最小。

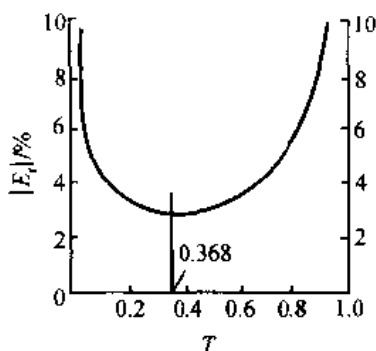


图 6-11 $|E_r| - T$ 关系图

6.4 其他吸光光度法和光度分析法的应用

6.4.1 示差吸光光度法

1. 示差吸光光度法的原理

吸光光度法一般仅适用于微量组分的测定,当待测定组分浓度过高或过低,亦即吸光度超出了准确测量的读数范围,这时即使不偏离朗伯-比尔定律,也会引起很大的测量误差,导致准确度大为降低。采用示差吸光光度法可以克服这

一缺点。目前,主要有高浓度示差吸光光度法、低浓度示差吸光光度法和使用两个参比溶液的精密示差吸光光度法。它们的基本原理相同,且以高浓度示差吸光光度法应用最多,这里着重讨论高浓度示差吸光光度法。

示差吸光光度法与普通吸光光度法的主要区别在于它所采用的参比溶液不同。示差吸光光度法不是以空白溶液(不含待测组分的溶液)作为参比溶液,而是采用比待测溶液浓度稍低的标准溶液作参比溶液,测量待测试液的吸光度,从测得的吸光度求出它的浓度。这样便可大大提高测定结果的准确度。

设用作参比的标准溶液浓度为 c_0 , 待测试液浓度为 c_x , 且 c_x 大于 c_0 。根据朗伯-比尔定律得到:

$$A_x = \epsilon c_x b \quad A_0 = \epsilon c_0 b$$

两式相减,得到相对吸光度为:

$$A_{\text{相对}} = \Delta A = A_x - A_0 = \epsilon b (c_x - c_0) = \epsilon b \Delta c = \epsilon b c_{\text{相对}} \quad (6-7)$$

从(6-7)式可知,所测得吸光度差与这两种溶液的浓度差成正比。这样便可以把空白溶液作为参比的稀溶液的标准曲线作为 ΔA 和 Δc 的标准曲线,根据测得的 ΔA 求出相应的 Δc 值,从 $c_x = c_0 + \Delta c$ 可求出待测试液的浓度,这就是示差吸光光度法定量的基本原理。

2. 示差吸光光度法的误差

用示差吸光光度法测定浓度过高或过低的试液,其准确度比一般吸光光度法高。这可从图 6-12 看出。设按一般吸光光度法用试剂空白作参比溶液,测得试液的透射比 $T_x = 7\%$, 显然,这时的测量读数误差是很大的。采用示差吸光光度法时,如果按一般吸光光度法测得的 $T_1 = 10\%$ 的标准溶液作参比溶液,即使其透射比从标尺上的 $T_1 = 10\%$ 处调至 $T_2 = 100\%$ 处,相当于把检流计上的标尺扩展到原来的十倍 ($T_2/T_1 = 100\% / 10\% = 10$), 这样待测试液透射比原来为 7% , 读数落在光度计标尺刻度很密、测量误差很大的区域,改用示差法测定时,透射比则是 70% , 读数落在测量误差较小的区域,从而提高了测定的准确度。

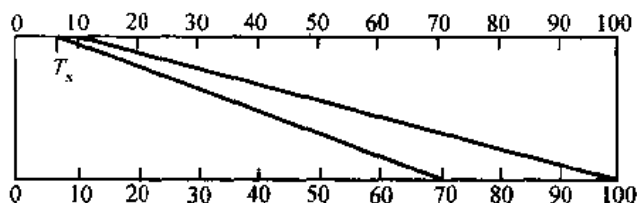


图 6-12 示差光度法标尺扩展原理

在示差吸光光度法中测量的是两个溶液的浓度差 Δc (即 $c_x - c_0$) , 如测量误差为 $x\%$, 所得结果为 $c_x \pm (c_x - c_0) \times x\%$, 而普通光度法的结果为 $c_x \pm c_x \cdot x\%$ 。因 c_x 只是稍大于 c_0 , 故 c_x 总是远大于 Δc 。这就使得示差吸光光度法的准确度大大提高。只要选择合适的参比溶液, 参比溶液的浓度越接近待测试液的浓度, 测量误差越小, 最小误差可达 0.3% 。

6.4.2 双波长吸光光度法

对于吸收光谱有重叠的单组分(显色剂与有色络合物的吸收光谱重叠)或多组分(两种性质相近的组分所形成的有色络合物吸收光谱重叠)试样、混浊试样以及背景吸收较大的试样, 由于存在很强的散射和特征吸收, 难以找到一个合适的参比溶液来抵消这种影响。利用双波长吸光光度法, 使两束不同波长的单色光以一定的时间间隔交替地照射同一吸收池, 测量并记录两者吸光度的差值。这样就可以从分析波长的信号中扣除来自参比波长的信号, 消除上述各种干扰, 求得待测组分的含量。该法不仅简化了分析手续, 还能提高分析方法的灵敏度、选择性及测量的精密度。因此, 被广泛用于环境试样及生物试样的分析。

1. 双波长吸光光度法的原理

双波长吸光光度法的原理如图 6-13 所示。从光源发射出来的光线分成两束, 分别经过两个单色器, 得到两束波长不同的单色光。借助切光器, 使这两道光束以一定的频率交替照到装有试液的吸收池, 最后由检测器显示出试液对波长为 λ_1 和 λ_2 的光的吸光度差值 ΔA 。

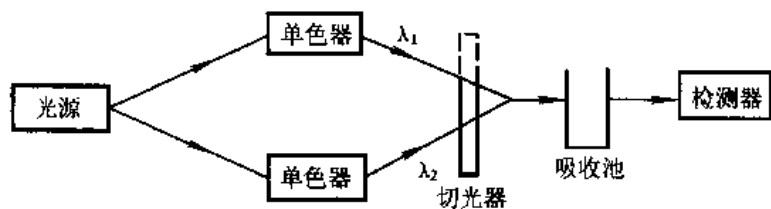


图 6-13 双波长吸光光度法原理示意图

设波长为 λ_1 和 λ_2 的两束单色光的强度相等, 则有:

$$A_{\lambda_1} = \epsilon_{\lambda_1} bc \quad A_{\lambda_2} = \epsilon_{\lambda_2} bc$$

所以
$$\Delta A = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} = (\epsilon_{\lambda_1} - \epsilon_{\lambda_2}) bc \quad (6-8)$$

可见 ΔA 与吸光物质浓度成正比。这是用双波长吸光光度法进行定量分析的理论依据。由于只用一个吸收池, 而且以试液本身对某一波长的光的吸光度为参比, 因此消除了因试液与参比液及两个吸收池之间的差异所引起的测量误差, 从

而提高了测量的准确度。

2. 双波长吸光光度法的应用

a. 混浊试液中组分的测定 混浊试液中组分的测定在一般吸光光度法中必须使用相同浊度的参比溶液,但在实际中很难找到合适的参比溶液。在双波长光度法中,作为参比的不是另外的参比溶液,而是试液本身,它只需要用一个比色皿盛装试液,用两束不同波长的光照射试液时,两束光都受到同样的悬浮粒子的散射,当 λ_1 和 λ_2 相距不大时,由同一试样产生的散射可认为大致相等,不影响吸光度差 ΔA 的值。一般选择待测组分的最大吸收波长为测量波长(λ_1),选择与 λ_1 相近而两波长相差在 40~60 nm 范围内且又有较大的 ΔA 值的波长为参比波长。

b. 单组分的测定 用双波长吸光光度法进行定量分析,是以试液本身对某一波长的光的吸光度作为参比,这不仅避免了因试液与参比溶液或两吸收池之间的差异所引起的误差,而且还可以提高测定的灵敏度和选择性。在进行单组分的测定时,以络合物吸收峰作测量波长,参比波长的选择有:以等吸收点为参比波长;以有色络合物吸收曲线下端的某一波长作为参比波长;以显色剂的吸收峰为参比波长。

c. 两组分共存时的分别测定 当两种组分(或它们与试剂生成的有色物质)的吸收光谱有重叠时,要测定其中一个组分就必须设法消除另一组分的光吸收。对于相互干扰的双组分体系,它们的吸收光谱重叠,选择参比波长和测定波长的条件是:待测组分在两波长处的吸光度之差 ΔA 要足够大,干扰组分在两波长处的吸光度应相等,这样用双波长法测得的吸光度差只与待测组分的浓度成线性关系,而与干扰组分无关,从而消除了干扰。例如,测定苯酚(X)与 2,4,6-三氯苯酚(Y)混合物中的苯酚时就可采用这种方法。由图 6-14 可见,当选择苯酚的最大吸收波长 λ_2 为测量波长,三

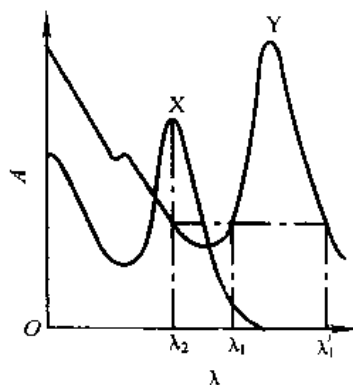


图 6-14 用等吸收法选择波长组合

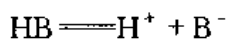
X. 苯酚 Y. 2,4,6-三氯苯酚

氯苯酚在此波长处也有较大吸收,产生干扰。为此,在波长 λ_2 处作垂线,它与三氯苯酚的吸收曲线相交于一点,再过此交点作一与横轴平行的直线,它与三氯苯酚的吸收曲线相交于 λ_1 和 λ'_1 两点,这几个交点处的吸光度相等。如果选择波长 λ_1 或 λ'_1 作为参比波长,则可以消除三氯苯酚对苯酚测定的干扰。

6.4.3 弱酸和弱碱解离常数的测定

分析化学中所使用的指示剂或显色剂大多是有机弱酸或有机弱碱,在研究某些新试剂时,均需先测定其解离常数,其测定方法主要有电位法和吸光光度法。由于吸光光度法的灵敏度高,故特别适于测定那些溶解度较小的有色弱酸或弱碱的解离常数。下面讨论一元弱酸解离常数的测定。

设有一元弱酸 HB,其分析浓度为 c_{HB} ,在溶液中有下述解离平衡:



$$K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$$

$$pK_a = pH + \lg \frac{[HB]}{[B^-]} \quad (1)$$

$$c_{HB} = [HB] + [B^-] \quad (2)$$

设在某波长下,酸 HB 和碱 B^- 均有吸收,液层厚度 $b = 1 \text{ cm}$,根据吸光度的加和性

$$A = A_{HB} + A_{B^-} = \epsilon_{HB}[HB] + \epsilon_{B^-}[B^-]$$

$$= \epsilon_{HB} \frac{c_{HB}[H^+]}{K_a + [H^+]} + \epsilon_{B^-} \frac{c_{HB}K_a}{K_a + [H^+]}$$

令 A_{HB} 和 A_{B^-} 分别为弱酸 HB 在高酸度和强碱性时的吸光度,溶液中该弱酸几乎全部分别以 HB 或 B^- 形式存在。则可以得到下式:

$$pK_a = -\lg \frac{(A_{HB} - A)}{(A - A_{B^-})} + pH \quad (6-9)$$

从式(6-9)可知,只要测出 A_{HB} , A_{B^-} 和 pH 就可以计算出 K_a 。这是用吸光光度法测定一元弱酸解离常数的基本公式。解离常数也可由图解法求出,如图 6-15 所示。

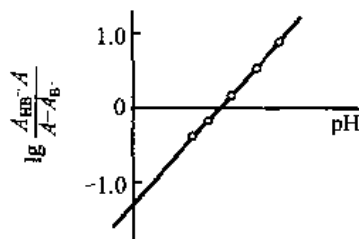


图 6-15 作图法求 pK_a

6.4.4 络合物组成的测定

在吸光光度法中许多方法是基于形成有色络合物,因此测定有色络合物的组成,对研究显色反应的机理、推断络合物的结构是十分重要的。用吸光光度法测定有色络合物组成的方法有:饱和法、连续变化法、斜率比法、平衡移动法等,

这里仅介绍前两种。

1. 饱和法(又称摩尔比法)

此法是固定一种组分(通常是金属离子 M) 的浓度, 改变络合剂(R) 的浓度, 得到一系列 $[R]/[M]$ 比值不同的溶液, 并配制相应的试剂空白作参比液, 分别测定其吸光度。以吸光度 A 为纵坐标, $[R]/[M]$ 为横坐标作图。

当络合剂量较小时, 金属离子没有完全被络合。随着络合剂量逐渐增加, 生成的络合物便不断增多。当络合剂增加到一定浓度时, 吸光度不再增大, 如图 6-16 所示。图中曲线转折点不敏锐, 是由于络合物解离造成的。运用外推法得一交点, 从交点向横坐标作垂线, 对应的 $[R]/[M]$ 比值就是络合物的络合比。这种方法简便、快速, 对于解离度小的络合物, 可以得到满意的结果。

2. 连续变化法(又称等摩尔系列法)

设 M 为金属离子, R 为显色剂, c_M 和 c_R 分别为溶液中 M 和 R 的浓度, 在保持溶液中 $c_M + c_R = c$ (定值) 的前提下, 改变 c_M 和 c_R 的相对量, 配制一系列溶液, 在有色络合物的最大吸收波长处测量这一系列溶液的吸光度。当溶液中络合物 MR_n 浓度最大时, c_R/c_M 的比值为 n 。若以吸光度 A 为纵坐标, c_M/c 比值为横坐标作图, 即绘出连续变化法曲线(图 6-17)。由两曲线外推的交点所对应的 c_M/c 值, 即可得到络合物的组成 M 与 R 之比 n 值。当 c_M/c 为 0.5 时, 络合比为 1:1; 当 c_M/c 为 0.33, 络合比为 1:2; 当 $c_M/c = 0.25$ 时, 络合比为 1:3。

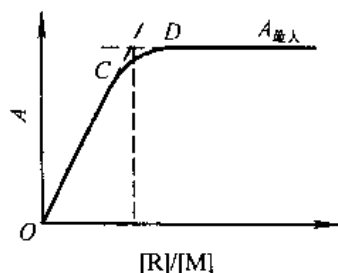


图 6-16 饱和法

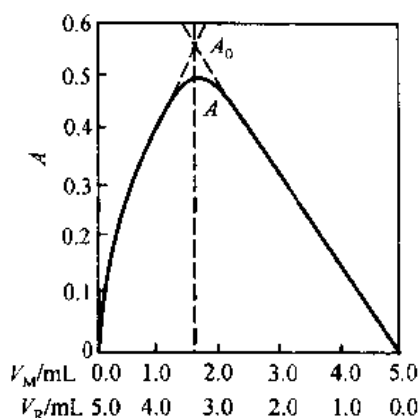


图 6-17 连续变化法

根据图 6-17 中 A_0 与 A 的差值, 还可以求得络合物的解离度和稳定常数。连续变化法测定络合比适用于只形成一种组成且解离度较小的稳定络合物。若用于研究络合比高且解离度较大的络合物就得不到准确的结果。

思考题

1. 解释下列名词
a. 光吸收曲线及标准曲线; b. 互补色光及单色光; c. 吸光度及透射比。
2. 符合朗伯-比尔定律的某一吸光物质溶液,其最大吸收波长和吸光度随吸光物质浓度的增加其变化情况如何?
3. 吸光物质的摩尔吸收系数与下列哪些因素有关? 入射光波长,被测物质的浓度,络合物的解离度,掩蔽剂。
4. 试说明吸光光度法中标准曲线不通过原点的原因。
5. 在吸光光度法中,影响显色反应的因素有哪些?
6. 酸度对显色反应的影响主要表现在哪些方面?
7. 在吸光光度法中,选择入射光波长的原则是什么?
8. 分光光度计是由哪些部件组成的? 各部件的作用如何?
9. 测量吸光度时,应如何选择参比溶液?
10. 示差吸光光度法的原理是什么? 为什么它能提高测定的准确度?

习题

1. 计算并绘制吸光度和透射比的关系标尺。
2. 根据 $A = -\lg T = K'c$, 设 $K' = 2.5 \times 10^4$, 今有五个标准溶液, 浓度 c 分别为 4.0×10^{-6} , 8.0×10^{-6} , 1.2×10^{-5} , 1.6×10^{-5} , $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 绘制以 c 为横坐标、 T 为纵坐标的 $c-T$ 关系曲线图。这样的曲线图能否作定量分析标准曲线用, 为什么?
3. 某试液用 2 cm 比色皿测量时, $T = 60\%$, 若改用 1 cm 或 3 cm 比色皿, T 及 A 等于多少?
(77%, 0.11; 46%, 0.33)
4. 某钢样含镍约 0.12%, 用丁二酮肟光度法 ($\epsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 进行测定。试样溶解后, 转入 100 mL 容量瓶中, 显色, 并加水稀释至刻度。取部分试液于波长 470 nm 处用 1 cm 比色皿进行测量。如要求此时的测量误差最小, 应称取试样多少克?
(0.16 g)
5. 浓度为 $25.5 \mu\text{g}/50 \text{ mL}$ 的 Cu^{2+} 溶液, 用双环己酮草酰二脲光度法进行测定, 于波长 600 nm 处用 2 cm 比色皿进行测量, 测得 $T = 50.5\%$, 求摩尔吸收系数 ϵ 、灵敏度指数 S 。
($1.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $3.3 \times 10^{-8} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)
6. 用一般吸光光度法测量 $0.00100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 锌标准溶液和含锌的试液, 分别测得 $A = 0.700$ 和 $A = 1.000$, 两种溶液的透射比相差多少? 如用 $0.00100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液作参比溶液, 试液的吸光度是多少? 与示差吸光光度法相比较, 读数标尺放大了多少倍?
(10.0%, 0.301, 5 倍)
7. 以示差吸光光度法测定高锰酸钾溶液的浓度, 以含锰 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液作参比液, 其对水的透射比为 $T = 20.0\%$, 并以此调节透射比为 100%, 此时测得未知浓度高锰酸钾溶液的透射比为 $T_x = 40.0\%$, 计算高锰酸钾的质量浓度。

(15.7 mg·mL⁻¹)

8. Ti 和 V 与 H₂O₂ 作用生成有色络合物,今以 50 mL 1.06 × 10⁻³ mol·L⁻¹ 的钛溶液发色后定容为 100 mL; 25 mL 6.28 × 10⁻³ mol·L⁻¹ 的钒溶液发色后定容为 100 mL; 另取 20.0 mL 含 Ti 和 V 的未知混合液经以上相同方法发色。这三份溶液各用厚度为 1 cm 的吸收池在 415 nm 及 455 nm 处测得吸光度值如下:

溶 液	A(415 nm)	A(455 nm)
Ti	0.435	0.246
V	0.251	0.377
合金	0.645	0.555

求未知液中 Ti 和 V 的含量为多少?

(2.71 × 10⁻³ mol·L⁻¹, 6.30 × 10⁻³ mol·L⁻¹)

9. 测定纯金属钴中微量锰时,在酸性溶液中用 KIO₄ 将锰氧化为 MnO₄⁻ 后进行光度测定。若用标准锰溶液配制标准系列,在绘制标准曲线及测定试样时,应该用什么参比溶液?

10. NO₂⁻ 在波长 355 nm 处 $\epsilon_{355} = 23.3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{355}/\epsilon_{302} = 2.50$; NO₃⁻ 在波长 355 nm 处的吸收可忽略,在波长 302 nm 处 $\epsilon_{302} = 7.24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。今有一含 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的试液,用 1 cm 吸收池测得 $A_{302} = 1.010$, $A_{355} = 0.730$ 。计算试液中 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的浓度。

(0.031 3 mol·L⁻¹, 0.099 2 mol·L⁻¹)

11. 某有色络合物的 0.001 0% 的水溶液在 510 nm 处,用 2 cm 比色皿测得透射比为 42.0%。已知 $\epsilon = 2.5 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。求此有色络合物的摩尔质量。

(131.5 g·mol⁻¹)

12. 采用双硫腙吸光光度法测定其含铅试液,于 520 nm 处,用 1 cm 比色皿,以水作参比,测得透射比为 8.0%。已知 $\epsilon = 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。若改用示差法测定上述试液,问需多大浓度的 Pb²⁺ 标准作参比溶液,才能使浓度测量的相对标准偏差最小?

(6.7 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹)

13. 某酸碱指示剂的酸式(HIn)在 610 nm 处有最大吸收,在 450 nm 处稍有吸收。其碱式(In⁻)在 450 nm 处有最大吸收,在 610 nm 处稍有吸收。今配制该指示剂 $c = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,分别在 pH 1.00 和 9.00 的缓冲溶液中,用 1 cm 比色皿测量吸光度如下:

pH	1.00	9.00
A ₆₁₀	1.46	0.051
A ₄₅₀	0.070	0.760

现有该指示剂的稀溶液,将其 pH 调至 5.00,在相同条件下测得 $A_{610} = 0.700$, $A_{450} = 0.311$ 。求指示剂的理论变色点 pH。

(5.06)

14. 为测定有机胺的摩尔质量,常将其转变为 1:1 的苦味酸胺的加合物,现称取 0.005 00 g 某加合物,溶于乙醇中制成 1 L 溶液,以 1 cm 的比色皿,在最大吸收波长 380 nm

处测得吸光度为 0.750, 求有机胺的摩尔质量 (已知 $M_{\text{萘胺}} = 229$, $\epsilon = 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

(438 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

15. 某钢样含锰约 0.15%, 溶解后锰全部转化为 MnO_4^- , 于 100 mL 容量瓶中定容, 用吸光光度法于 525 nm 处用 1 cm 比色皿进行测定, $\epsilon = 2.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。若希望仪器测量相对误差为最小, 应称取试样多少克?

(0.72 g)

16. 已知 ZrO^{2+} 的总浓度为 $1.48 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 某显色剂的总浓度为 $2.96 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用等摩尔法测得最大吸光度 $A = 0.320$, 外推法得到 $A_{\text{max}} = 0.390$, 络合比为 1:2, 其 $\lg K_{\text{稳}}$ 值为多少?

(11.2)

17. 某有色溶液以试剂空白作参比测得 $T = 0.08$, 已知 $\epsilon = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 若用示差法测定上述溶液, 要使测量的相对误差最小, 参比溶液的浓度为多少?

($6.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

18. 利用二苯胺基脲比色法测定铬酸钡的溶解度时, 加过量的 BaCrO_4 与水在 30°C 的恒温水浴中, 让其充分平衡, 吸取上层清液 10.00 mL 于 25 mL 比色管中, 在酸性介质中以二苯胺基脲显色并定容, 用 1.00 cm 比色皿于 540 nm 波长下, 测得吸光度为 0.200。已知 $2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铬(VI)标准液 10.0 mL 同样发色后, 测得 $A = 0.440$ 。试计算 30°C 时铬酸钡的溶度积 K_{sp} 。

(3.06×10^{-10})

19. KMnO_4 的浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸收了 545 nm 波长下的 25% 的入射光, 计算当仪器透射比的读数误差为 ± 0.01 , KMnO_4 的浓度为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 测定结果的相对误差。

(2.7%)

20. 图 6-18 为 X 和 Y 两种吸光物质的吸收曲线, 今采用双波长吸光光度法对它们进行分别测定。试用作图法选择参比波长及测量波长, 并说明其理由。

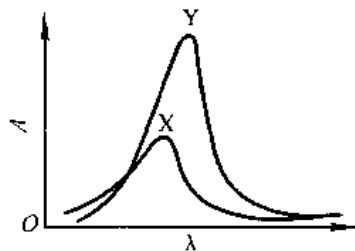


图 6-18 X 和 Y 的吸收曲线

第7章

分析化学中的数据处理

近年来,分析化学中愈来愈广泛地采用统计学方法来处理各种分析数据。在统计学中,对于所考察的对象的整体,称为总体(或母体)。自总体中随机抽出的一组测量值,称为样本(或子样)。样本中所含测量值的数目,称为样本大小(或容量)。例如对某批矿石中的铁含量进行分析,经取样、细碎、缩分后,得到一定数量(例如 500g)的试样供分析用。这就是分析试样,是供分析用的总体。如果我们从中称取 8 份试样进行平行分析,得到 8 个分析结果,则这一组分析结果就是该矿石分析试样总体的一个随机样本,样本容量为 8。

设样本容量为 n , 则其平均值 \bar{x} 为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x^{\text{①}}$$

当测定次数无限增多时,所得平均值即为总体平均值 μ :

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum x \quad (7-1)$$

若没有系统误差,则总体平均值 μ 就是真值 x_T 。此时,单次测量的平均偏差 δ 为:

$$\delta = \frac{\sum |x - \mu|}{n} \quad (7-2)$$

在分析化学中,测量值一般较少(例如 < 20),故涉及到的是测量值较少时的平均偏差 \bar{d} 。见第一章(1-8)式用统计方法处理数据时,广泛采用标准偏差来衡量数据的分散程度。

① 在确定的条件下,为简化起见,以 $\sum x$ 代替 $\sum_{i=1}^n x_i$ 。

7.1 标准偏差

7.1.1 总体标准偏差

当测量次数为无限多次时,各测量值对总体平均值 μ 的偏离,用总体标准偏差 σ 表示:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \mu)^2}{n}} \quad (7-3)$$

计算标准偏差时,对单次测量偏差加以平方,这样做不仅能避免单次测量偏差相加时正负抵消,更重要的是大偏差能更显著地反映出来,因而可以更好地说明数据的分散程度。

7.1.2 样本标准偏差

当测量值不多,总体平均值又不知道时,用样本的标准偏差 s 来衡量该组数据的分散程度。样本标准偏差的数学表达式为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (7-4)$$

式中 $(n-1)$ 称为自由度,以 f 表示。自由度是指独立偏差的个数。对于一组 n 个测量数据的样本,可以计算出 n 个偏差值,但仅有 $n-1$ 个偏差是独立的,因而自由度 f 比测量值 n 少 1。引入 $n-1$ 的目的,主要是为了校正以 \bar{x} 代替 μ 所引起的误差。很明显,当测量次数非常多时,测量次数 n 与自由度 $(n-1)$ 的区别就很小了,此时 $\bar{x} \rightarrow \mu$, 即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum (x - \mu)^2}{n} \quad (7-5)$$

同时

$$s \rightarrow \sigma$$

7.1.3 相对标准偏差

单次测量结果的相对标准偏差(又称变异系数)为:

$$\text{相对标准偏差} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (7-6)$$

例 1 用丁二酮肟重量法测定钢铁中 Ni 的质量分数,得到下列结果:10.48%, 10.37%, 10.47%, 10.43%, 10.40%; 计算单次分析结果的平均偏差,相对平均偏差,标准偏差和相对

标准偏差。

解

x	$ d_i $	d_i^2
10.48%	0.05%	2.5×10^{-7}
10.37%	0.06%	3.6×10^{-7}
10.47%	0.04%	1.6×10^{-7}
10.43%	0.00%	0
10.40%	0.03%	0.9×10^{-7}
$\bar{x} = 10.43\%$	$\sum d_i = 0.18\%$	$\sum d_i^2 = 8.6 \times 10^{-7}$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n} = \frac{0.18\%}{5} = 0.036\%$$

$$\begin{aligned} \text{相对平均偏差 } \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% &= \frac{0.036\%}{10.43\%} \times 100\% \\ &= 0.35\% \end{aligned}$$

$$\text{标准偏差 } s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{8.6 \times 10^{-7}}{4}} = 4.6 \times 10^{-4} = 0.046\%$$

$$\begin{aligned} \text{相对标准偏差 } \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% &= \frac{0.046\%}{10.43\%} \times 100\% \\ &= 0.44\% \end{aligned}$$

用标准偏差衡量数据的分散程度比平均偏差更为恰当,例如:下列两组测量数据的平均偏差值均为 0.24。

+0.3, -0.2, -0.4, +0.2, +0.1, +0.4, 0.0, -0.3, +0.2, -0.3;

0.0, +0.1, -0.7, +0.2, -0.1, -0.2, +0.5, -0.2, +0.3, +0.1。

但是第二组数据包含有两个较大的偏差(-0.7 和 +0.5),分散程度明显地大于第一组数据。若用标准偏差来表示,则可将它们的分散程度区分开来。

$$s_1 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.3)^2 + (0.2)^2 + \cdots + (-0.3)^2}{10-1}} = 0.28$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.0)^2 + (0.1)^2 + \cdots + (0.1)^2}{10-1}} = 0.33$$

7.1.4 标准偏差与平均偏差

用统计学方法可以证明,当测定次数非常多(例如大于20)时,标准偏差与平均偏差有下列关系:

$$\delta = 0.7979\sigma \approx 0.80\sigma \quad (7-7)$$

但应该指出,当测定次数较少时, \bar{d} 与 s 之间的关系就可能与此式相差颇大了。

7.1.5 平均值的标准偏差

样本平均值 \bar{x} 是非常重要的统计量,通常以它来估计总体平均值 μ 。今假定 x_1, x_2, \dots, x_n 是从总体中抽出的一组容量为 n 的样本,它们是 n 个相互独立的变量。可以用统计学方法证明:这一组样本的平均值 \bar{x} 的标准偏差 $\sigma_{\bar{x}}$ 与单次测量结果的标准偏差 σ 之间有下列关系:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (7-8)$$

对于有限次测量值,则为:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (7-8a)$$

由此可见,平均值的标准偏差与测定次数的平方根成反比(图7-1)。

由图7-1可见,增加测定次数,可使平均值的标准偏差减小。但过多增加测定次数,所费劳力、时间与所获精密度的提高相比较,是很不合算的。在分析化学实际工作中,一般平行测定3~4次就够了;较高要求时可测定5~9次。测定次数达10次以上, $s_{\bar{x}}$ 的相对值改变已很小了。

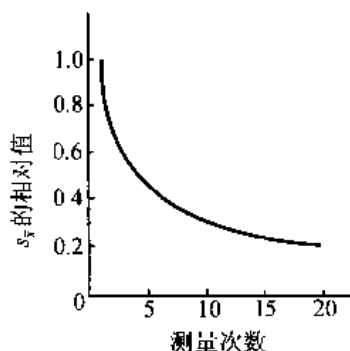


图7-1 平均值的标准偏差与测定次数的关系

由(7-7)及(7-8)式可以得出平均值的平均偏差 $\delta_{\bar{x}}$ (或 $\bar{d}_{\bar{x}}$)与单次测量的平均偏差 δ (或 \bar{d})之间,同样有下列关系存在:

$$\delta_{\bar{x}} = \frac{\delta}{\sqrt{n}} \quad (7-9)$$

$$\bar{d}_{\bar{x}} = \frac{\bar{d}}{\sqrt{n}} \quad (7-9a)$$

例2 某试样中铝质量分数的测定值为:1.62%, 1.60%, 1.30%, 1.22%。计算平均值

的平均偏差 \bar{d}_x 及标准偏差 $s_{\bar{x}}$ 。

解 $\bar{x} = 1.44\%$, $\bar{d} = 0.18\%$, $s = 0.20\%$, 故

$$\bar{d}_x = \frac{\bar{d}}{\sqrt{n}} = \frac{0.18\%}{\sqrt{4}} = 0.09\%$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.20\%}{\sqrt{4}} = 0.10\%$$

7.2 随机误差的正态分布

随机误差是由一些偶然因素造成的误差,它的大小及正负具有随机性,但如果用统计学方法处理,就会发现它服从一定的统计规律。为了弄清这一规律,首先讨论测量值的频数分布。

7.2.1 频数分布

有一矿石试样,在相同条件下用吸光光度法测定其中铜的质量分数,共有 100 个测量值。

由于测量过程中随机误差的存在,使分析结果有高有低,参差不齐,具有分散性。但是,如果仔细观察,就会发现位于 1.36%~1.44% 之间的数据多一些,在其他范围的数据少一些,小至 1.27% 或大至 1.55% 附近的数据更少一些。这就是说,测量数据具有明显的集中趋势。测量数据的这种既分散又集中的特性,就是其规律性。

表 7-1 频数分布表

分 组	频 数	相对频数
1.265%~1.295%	1	0.01
1.295%~1.325%	4	0.04
1.325%~1.355%	7	0.07
1.355%~1.385%	17	0.17
1.385%~1.415%	24	0.24
1.415%~1.445%	24	0.24
1.445%~1.475%	15	0.15
1.475%~1.505%	6	0.06
1.505%~1.535%	1	0.01
1.535%~1.565%	1	0.01
Σ	100	1.00

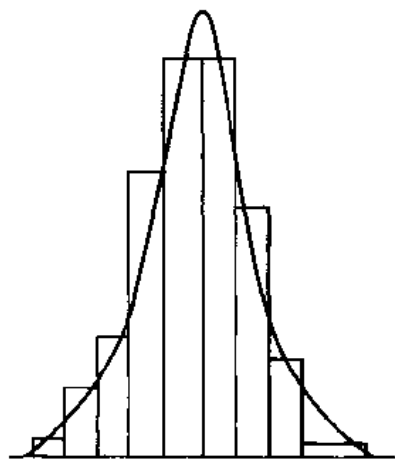


图 7-2 相对频数分布直方图

为了研究这一规律性,将上述 100 个数据分为 10 组,每组测量值出现的次数称为频数,频数除以数据总数称为相对频数,将它们一一对应列出,得到频数分布表 7-1,并据此绘出相对频数分布直方图。为了使每一测量值明确归入某一组内,避免“骑墙”现象,组界的数值应比测量值多取一位(图 7-2)。可以设想,如果测量数据非常多,组分得非常细,直方图的形状将逐渐趋于一条平滑的曲线。这就是将要在下面“正态分布”中讨论的问题。

7.2.2 正态分布

在分析化学中,测量数据一般符合正态分布规律。正态分布就是通常所谓的高斯分布。图 7-3 即为正态分布曲线,它的数学表达式为:

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \quad (7-10)$$

式中 y 表示概率密度; x 表示测量值; μ 为总体平均值,即无限次测量数据的平均值,对应于曲线最高点的横坐标值。在没有系统误差时,它就是真值; σ 为标准偏差,它是从总体平均值 μ 到曲线拐点间的距离。 $x - \mu$ 表示随机误差。若以 $x - \mu$ 作横坐标,则曲线最高点对应的横坐标为零,这时曲线成为随机误差的正态分布曲线。

由式(7-10)及图 7-3 可见:

a. $x = \mu$ 时, y 值最大,此即分布曲线的最高点。它体现了测量值的集中趋势。这就是说,大多数测量值集中在算术平均值的附近。

b. 曲线以通过 $x = \mu$ 这一点的垂直线为对称轴。说明正误差和负误差出现的概率相等。

c. 当 x 趋向于 $-\infty$ 或 $+\infty$ 时,曲线以 x 轴为渐近线,说明小误差出现的概率大,大误差出现的概率小,出现很大误差的概率极小,趋近于零。

d. 根据式(7-10),得到 $x = \mu$ 时的概率密度为:

$$y(x=\mu) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \quad (7-11)$$

可见, σ 越大,测量值落在 μ 附近的概率越小。这意味着测量的精密度越差,测量值的分布就越分散,正态分布曲线也就越平坦。反之, σ 越小,测量值的分散程度越小,正态分布曲线也就越尖锐。

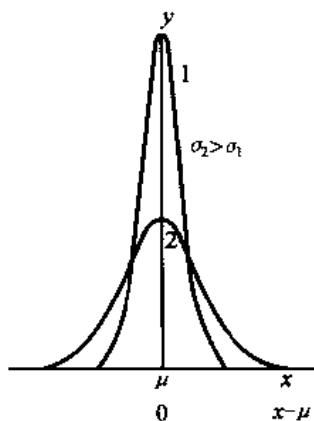


图 7-3 两组精密度不同的测量值的正态分布曲线

μ 和 σ , 前者反映测量值分布的集中趋势, 后者反映测量值分布的分散程度, 它们是正态分布的两个基本参数。这种正态分布曲线以 $N(\mu, \sigma^2)$ 表示。

若将正态分布曲线的横坐标改用 u 为单位表示, 则可将正态分布曲线标准化, 标准正态分布以 $N(0, 1)$ 表示。 u 定义为

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (7-12)$$

代入(7-10)式得到

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2}$$

由(7-12)式 $du = \frac{dx}{\sigma}$

则

$$f(x) \cdot dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2} \cdot du = \Phi(u) \cdot du$$

故

$$y = \Phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2} \quad (7-13)$$

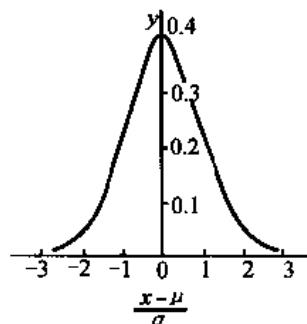


图 7-4 标准正态分布曲线

正态分布曲线可由高尔顿(Galton)钉板生成。有关内容可参考与本书配套使用的《分析化学实验》(第四版)。

7.2.3 随机误差的区间概率

正态分布曲线与横坐标 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间所夹的面积, 代表所有数据出现概率的总和, 其值应为 1, 即概率 P 为:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(u) \cdot du = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2} du \quad (7-14)$$

随机误差在某一区间出现的概率, 可以取不同 u 值对式(7-14)进行定积分, 正态分布概率积分表就是这样制出来的。

由于积分上下限不同, 表的形式有很多种, 为了区别, 在表的上方一般绘图说明表中所列值是哪种区间的概率。表 7-2 是这些形式的表中的一种, 表中列出的面积与图中阴影部分相对应, 表示随机误差在此区间的概率。若是求 $\pm u$ 值区间的概率, 必须乘以 2。

由表 7-2 可求出随机误差或测量值出现在某区间的概率, 例如随机误差在 $u = \pm 1$ 区间, 即测量值 x 在 $\mu \pm 1\sigma$ 区间的概率是 $2 \times 0.3413 \approx 68.3\%$ 。同样可求出测量值出现在其他区间的概率。

表 7-2 正态分布概率积分表

$$\text{概率} = \text{面积} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-u^2/2} du$$

$$|u| = \frac{|x - \mu|}{\sigma}$$

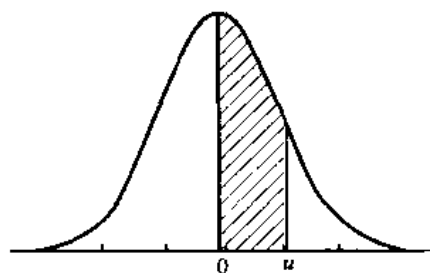


图 7-5 正态分布概率积分图

u	面积	u	面积	u	面积
0.0	0.000 0	1.0	0.341 3	2.0	0.477 3
0.1	0.039 8	1.1	0.364 3	2.1	0.482 1
0.2	0.079 3	1.2	0.384 9	2.2	0.486 1
0.3	0.117 9	1.3	0.403 2	2.3	0.489 3
0.4	0.155 4	1.4	0.419 2	2.4	0.491 8
0.5	0.191 5	1.5	0.433 2	2.5	0.493 8
0.6	0.225 8	1.6	0.445 2	2.6	0.495 3
0.7	0.258 0	1.7	0.455 4	2.7	0.496 5
0.8	0.288 1	1.8	0.464 1	2.8	0.497 4
0.9	0.315 9	1.9	0.471 3	3.0	0.498 7

随机误差出现的区间 (以 σ 为单位)	测量值出现的区间	概率
$u = \pm 1$	$x = \mu \pm 1\sigma$	68.3%
$u = \pm 1.96$	$x = \mu \pm 1.96\sigma$	95.0%
$u = \pm 2$	$x = \mu \pm 2\sigma$	95.5%
$u = \pm 2.58$	$x = \mu \pm 2.58\sigma$	99.0%
$u = \pm 3$	$x = \mu \pm 3\sigma$	99.7%

由此可见,随机误差超过 $\pm 3\sigma$ 的测量值出现的概率是很小的,仅占 0.3%。因而,在实际工作中,如果多次重复测量中的个别数据的误差的绝对值大于 3σ ,则这些测量值可以舍去,见 7.3.4 中的 $4\bar{d}$ 法。

例3 已知某试样中 Co 质量分数的标准值为 1.75%, $\sigma = 0.10\%$, 又已知测量时没有系统误差,求分析结果落在 $(1.75 \pm 0.15)\%$ 范围内的概率。

解 $|u| = \frac{|x - \mu|}{\sigma} = \frac{|x - 1.75\%|}{0.10\%} = \frac{0.15\%}{0.10\%} = 1.5$

查表(7-2),求得概率为 $2 \times 0.433 2 = 86.6\%$ 。

例4 同上例,求分析结果大于 2.00% 的概率。

解 本例只讨论分析结果大于 2.00% 的分布情况,属于单边检验问题。

$$|u| = \frac{|x - \mu|}{\sigma} = \frac{2.00\% - 1.75\%}{0.10\%} = 2.5$$

查表 7-2, 求得此时阴影部分的概率为 0.493 8。整个正态分布曲线右侧的概率为 1/2, 即为 0.500 0, 故阴影部分以外的概率为 $0.500 0 - 0.493 8 = 0.006 2$, 即分析结果大于 2.00% 的概率为 0.62%。

7.3 少量数据的统计处理

正态分布是无限次测量数据的分布规律, 而在实际工作中, 只能对随机抽得的样本进行有限次的测量。如何以统计的方法处理有限次测量数据, 使其能合理地推断总体的特性? 这是本节要讨论的问题。

7.3.1 t 分布曲线

当测量数据不多时, 总体标准偏差 σ 是不知道的, 只好用样本标准偏差 s 来估计测量数据的分散情况。用 s 代替 σ , 必然引起正态分布的偏离, 这时可用 t 分布^① 来处理。 t 分布如图 7-6 所示, 纵坐标仍为概率密度, 但横坐标则为统计量 t 。 t 定义为:

$$t = \frac{x - \mu}{s_{\bar{x}}} \quad (7-15)$$

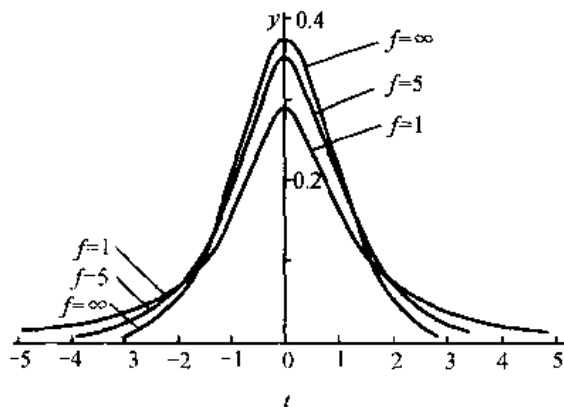


图 7-6 t 分布曲线 $f=1, 5, \infty$

^① t 分布是英国统计学家兼化学家 Gosset 提出来的。他当时用笔名“Student”发表论文, 故称其为 t 分布。

由图可见, t 分布曲线与正态分布曲线相似, 只是 t 分布曲线随自由度 f 而改变。当 f 趋近 ∞ 时, t 分布就趋近正态分布。

与正态分布曲线一样, t 分布曲线下面一定区间内的积分面积, 就是该区间内随机误差出现的概率。不同的是 t 分布曲线形状不仅随 t 值而改变, 还与 f 值有关。不同 f 值及概率所相应的 t 值已计算出来。表 7-3 列出最常用的 t 值。表中置信度用 P 表示, 它表示在某一 t 值时, 测定值落在 $(\mu \pm ts)$ 范围内的概率。显然, 落在此范围之外的概率为 $(1 - P)$, 称为显著性水准, 用 α 表示。由于 t 值与置信度及自由度有关, 一般表示为 $t_{\alpha, f}$ 。

例如: $t_{0.05, 10}$ 表示置信度为 95%, 自由度为 10 时的 t 值

$t_{0.01, 5}$ 表示置信度为 99%, 自由度为 5 时的 t 值

理论上, 只有当 $f = \infty$ 时, 各置信度对应的 t 值才与相应的 u 值一致。但由表(7-3)可以看出, 当 $f = 20$ 时, t 值与 u 值已充分接近了。

表 7-3 $t_{\alpha, f}$ 值表(双边)

f	置信度, 显著性水准		
	$P = 0.90$ $\alpha = 0.10$	$P = 0.95$ $\alpha = 0.05$	$P = 0.99$ $\alpha = 0.01$
1	6.31	12.71	63.66
2	2.92	4.30	9.92
3	2.35	3.18	5.84
4	2.13	2.78	4.60
5	2.02	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.90	2.36	3.50
8	1.86	2.31	3.36
9	1.83	2.26	3.25
10	1.81	2.23	3.17
20	1.72	2.09	2.84
∞	1.64	1.96	2.58

7.3.2 平均值的置信区间

由 7.2.3 可知, 当用单次测量结果(x)来估计总体平均值 μ 的范围, 则 μ 包括在 $(x \pm 1\sigma)$ 范围内的概率为 68.3%, 在 $(x \pm 1.64\sigma)$ 范围内的概率为 90%, 在 $(x \pm 1.96\sigma)$ 范围内的概率为 95%, ...。它的数学表达式为

$$\mu = x \pm u\sigma \quad (7-16)$$

不同置信度的 u 值可查表得到。

若以样本平均值来估计总体平均值可能存在的区间,可按下式进行估算

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{u\sigma}{\sqrt{n}} \quad (7-17)$$

对于少量测量数据,必须根据 t 分布进行统计处理,按 t 的定义式可得出

$$\mu = \bar{x} \pm ts_{\bar{x}} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (7-18)$$

它表示在一定置信度下,以平均值 \bar{x} 为中心,包括总体平均值 μ 的范围。这就叫平均值的置信区间。对于置信区间的概念必须正确理解,如 $\mu = 47.50\% \pm 0.10\%$ (置信度为 95%),应当理解为在 $47.50\% \pm 0.10\%$ 的区间内包括总体平均值 μ 的概率为 95%。因为 μ 是客观存在的,没有随机性,不能说它落在某一区间的概率为多少。

例 5 对某未知试样中 Cl^- 的质量分数进行测定,4 次结果为 47.64%, 47.69%, 47.52%, 47.55%。计算置信度为 90%, 95% 和 99% 时,总体平均值 μ 的置信区间。

解
$$\bar{x} = \frac{47.64\% + 47.69\% + 47.52\% + 47.55\%}{4} = 47.60\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.08\%$$

置信度为 90% 时, $t_{0.10,3} = 2.35$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha, f} s}{\sqrt{n}} = (47.60 \pm 0.09)\%$$

置信度为 95% 时, $t_{0.05,3} = 3.18$

$$\mu = (47.60 \pm 0.13)\%$$

置信度为 99% 时 $t_{0.01,3} = 5.84$

$$\mu = (47.60 \pm 0.23)\%$$

从本例可看出,置信度越高,置信区间就越大,即所估计的区间包括真值的可能性也就越大,在分析化学中,一般将置信度定在 95% 或 90%。

7.3.3 显著性检验

在实际工作中,往往会遇到对标准试样或纯物质进行测定时,所得到的平均值与标准值不完全一致;或者采用两种不同分析方法或不同分析人员对同一试样进行分析时,两组分析结果的平均值有一定差异;这种差异是由偶然误差引起的,还是系统误差引起的?这类问题在统计学中属于“假设检验”。如果分析结果之间存在“显著性差异”,就认为它们之间有明显的系统误差;否则就认为没有

系统误差,纯属偶然误差引起的,认为是正常的。显著性检验方法在分析化学中常用的有 t 检验法和 F 检验法。

1. t 检验法

① 平均值与标准值的比较

为了检查分析数据是否存在较大的系统误差,可对标准试样进行若干次分析,再利用 t 检验法比较分析结果的平均值与标准试样的标准值之间是否存在显著性差异。

进行 t 检验时,首先按下式计算出 t 值:

$$\mu = \bar{x} + \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} \quad (7-19)$$

如果 t 值大于表(7-3)中的 $t_{\alpha, f}$ 值,则认为存在显著性差异,否则不存在显著性差异。在分析化学中,通常以 95% 的置信度为检验标准,即显著性水准为 5%。

例6 采用某种新方法测定基准明矾中铝的质量分数,得到下列 9 个分析结果: 10.74%, 10.77%, 10.77%, 10.77%, 10.81%, 10.82%, 10.73%, 10.86%, 10.81%。已知明矾中铝含量的标准值(以理论值代)为 10.77%。试问采用该新方法后,是否引起系统误差(置信度 95%)?

解

$$n = 9, f = 9 - 1 = 8$$

$$\bar{x} = 10.79\%, s = 0.042\%$$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{10.79\% - 10.77\%}{0.042\%} \sqrt{9} = 1.43$$

查表(7-3), $P = 0.95, f = 8$ 时, $t_{0.05, 8} = 2.31$ 。 $t < t_{0.05, 8}$, 故 \bar{x} 与 μ 之间不存在显著性差异,即采用新方法后,没有引起明显的系统误差。

② 两组平均值的比较

不同分析人员或同一分析人员采用不同方法分析同一试样,所得到的平均值,经常是不完全相等的。要判断这两个平均值之间是否有显著性差异,亦可采用 t 检验法。

设两组分析数据为:

$$n_1 \quad s_1 \quad \bar{x}_1$$

$$n_2 \quad s_2 \quad \bar{x}_2$$

s_1 和 s_2 分别表示第一组和第二组分析数据的精密度,它们之间是否有显著性差异,可采用后面介绍的 F 检验法进行判断。如证明它们之间没有显著性差异,则可认为 $s_1 \approx s_2$, 用下式求得合并标准偏差 s :

$$s = \sqrt{\frac{\text{偏差平方和}}{\text{总自由度}}} \\ = \sqrt{\frac{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} \quad (7-20)$$

或

$$s = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} \quad (7-20a)$$

然后计算出 t 值:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (7-21)$$

在一定置信度时,查出表值 $t_{\text{表}}$ (总自由度 $f = n_1 + n_2 - 2$),若 $t > t_{\text{表}}$ 时,两组平均值存在显著性差异。 $t < t_{\text{表}}$,则不存在显著性差异。

2. F 检验法

F 检验法是通过比较两组数据的方差 s^2 ,以确定它们的精密度是否有显著性差异的方法。统计量 F 的定义为:两组数据的方差的比值,分子为大的方差,分母为小的方差,即

$$F = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} \quad (7-22)$$

将计算所得 F 值与表 7-4 所列 F 值进行比较。如果两组数据的精密度相差不大,则 F 值趋近于 1;如果两者之间存在显著性差异, F 值就较大。在一定的置信度及自由度时,若 F 值大于表值,则认为它们之间存在显著性差异(置信度 95%),否则不存在显著性差异。表中列出的 F 值是单边值,引用时宜加以注意。

表 7-4 置信度 95% 时 F 值(单边)

$f_{\text{小}} \backslash f_{\text{大}}$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.36	19.37	19.38	19.39	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.88	8.84	8.81	8.78	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.78	4.74	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.67
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.63	3.23
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.34	2.93
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.13	2.71
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.97	2.54
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.00

$f_{\text{大}}$:大方差数据的自由度; $f_{\text{小}}$:小方差数据的自由度。

表 7-4 所列 F 值用于单侧检验时,即检验某组数据的精密度是否大于或等于另一组数据的精密度,此时置信度为 95%(显著性水平为 0.05)。而用于判断两组数据的精密度是否有显著性差异时,即一组数据的精密度可能大于,等于,也可能小于另一组数据的精密度时,显著性水平为单侧检验时的两倍,即 0.10,因而此时的置信度 $P = 1 - 0.10 = 0.90(90\%)$ 。

例7 用两种不同方法测定合金中铌的质量分数,所得结果如下:

第一法	1.26%	1.25%	1.22%	
第二法	1.35%	1.31%	1.33%	1.34%

试问两种方法之间是否有显著性差异(置信度 90%)?

$$\begin{aligned} \text{解} \quad n_1 &= 3, & \bar{x}_1 &= 1.24\% & s_1 &= 0.021\% \\ n_2 &= 4, & \bar{x}_2 &= 1.33\% & s_2 &= 0.017\% \end{aligned}$$

$$F = \frac{(0.021)^2}{(0.017)^2} = 1.53$$

查表(7-4), $f_{\text{大}} = 2$ $f_{\text{小}} = 3$ $F_{\text{表}} = 9.55$

$$F < F_{\text{表}}$$

说明两组数据的标准偏差没有显著性差异,故求得合并标准偏差为

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{\sum(x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} = 0.019 \\ t &= \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|1.24 - 1.33|}{0.019} \sqrt{\frac{3 \times 4}{3 + 4}} \\ &= 6.21 \end{aligned}$$

查表 7-3, 当 $P = 0.90$, $f = n_1 + n_2 - 2 = 5$ 时, $t_{0.10,5} = 2.02$ 。 $t > t_{0.10,5}$, 故两种分析方法之间存在显著性差异, 必须找出原因, 加以解决。

例8 在吸光光度分析中,用一台旧仪器测定溶液的吸光度 6 次,得标准偏差 $s_1 = 0.055$;再用一台性能稍好的新仪器测定 4 次,得标准偏差 $s_2 = 0.022$ 。试问新仪器的精密度是否显著地优于旧仪器的精密度?

解 在本例中,已知新仪器的性能较好,它的精密度不会比旧仪器的差,因此,这是属于单边检验问题。

已知

$$\begin{aligned} n_1 &= 6, & s_1 &= 0.055 \\ n_2 &= 4, & s_2 &= 0.022 \\ s_{\text{大}}^2 &= 0.055^2 = 0.0030, & s_{\text{小}}^2 &= 0.022^2 = 0.00048 \\ F &= \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} = \frac{0.0030}{0.00048} = 6.25 \end{aligned}$$

查表 7-4, $f_{\text{大}} = 6 - 1 = 5$, $f_{\text{小}} = 4 - 1 = 3$, $F_{\text{表}} = 9.01$, $F < F_{\text{表}}$, 故两种仪器的精密度之间不存在统计学上的显著性差异,即不能做出新仪器显著地优于旧仪器的结论。由表中给出的置信

度可知,做出这种判断的可靠性达 95%。

例9 采用两种不同的方法分析某种试样,用第一种方法分析 11 次,得标准偏差 $s_1 = 0.21\%$;用第二种方法分析 9 次,得标准偏差 $s_2 = 0.60\%$ 。试判断两种分析方法的精密度之间是否有显著性差异?

解 在本例中,不论是第一种方法的精密度显著地优于或劣于第二种方法的精密度,都认为它们之间有显著性差异,因此,这是属于双边检验问题。

已知

$$\begin{aligned} n_1 &= 11, & s_1 &= 0.21\% \\ n_2 &= 9, & s_2 &= 0.60\% \\ s_{\text{大}}^2 &= 0.60^2 = 0.36, & s_{\text{小}}^2 &= 0.21^2 = 0.044 \\ F &= \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} = \frac{0.36}{0.044} = 8.2 \end{aligned}$$

查表 7-4, $f_{\text{大}} = 9 - 1 = 8$, $f_{\text{小}} = 11 - 1 = 10$, $F_{\text{表}} = 3.07$, $F > F_{\text{表}}$,故可以认为两种方法的精密度之间存在显著性差异。作出此种判断的置信度为 90%。

7.3.4 异常值的取舍

在实验中得到一组数据,往往个别数据离群较远,这一数据称为异常值,又称可疑值或极端值。如果这是由于过失造成的,如溶解试样有溶液溅出,滴定时加入了过量的滴定剂等等,则这一数据必须舍去。若并非这种情况,则对异常值不能随意取舍,特别是当测量数据较少时,异常值的取舍对分析结果产生很大影响,必须慎重对待。对于不是因为过失而造成的异常值,应按一定的统计学方法进行处理。统计学处理异常值的方法有好几种,下面重点介绍处理方法较简单的 $4\bar{d}$ 法、Q 检验法及效果较好的格鲁布斯(Grubbs)法。

1. $4\bar{d}$ 法

根据正态分布规律,偏差超过 3σ 的个别测定值的概率小于 0.3%,故这一测量值通常可以舍去。而 $\delta = 0.80\sigma$, $3\sigma \approx 4\delta$,即偏差超过 4δ 的个别测定值可以舍去。

对于少量实验数据,只能用 s 代替 σ ,用 \bar{d} 代替 δ ,故可粗略地认为,偏差大于 $4\bar{d}$ 的个别测定值可以舍去。这样处理问题存在较大的误差。但是,这种方法比较简单,不必查表,至今仍为人们所采用。当 $4\bar{d}$ 法与其他检验法矛盾时,应以其他法则为准。

用 $4\bar{d}$ 法判断异常值的取舍时,首先求出除异常值外的其余数据的平均值 \bar{x} 和平均偏差 \bar{d} ,然后将异常值与平均值进行比较,如绝对差值大于 $4\bar{d}$,则将可疑值舍去,否则保留。

例10 测定某药物中钴的含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),得结果如下:1.25, 1.27, 1.31, 1.40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。试问 1.40 这个数据是否应保留?

解 首先不计异常值 1.40,求得其余数据的平均值 \bar{x} 和平均偏差 \bar{d} 为:

$$\bar{x} = 1.28 \quad \bar{d} = 0.023$$

异常值与平均值的差的绝对值为:

$$|1.40 - 1.28| = 0.12 > 4\bar{d}(0.092)$$

故 1.40 这一数据应舍去。

2. 格鲁布斯(Grubbs)法

有一组数据,从小到大排列为:

$$x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$$

其中 x_1 或 x_n 可能是异常值。

用格鲁布斯法判断时,首先计算出该组数据的平均值及标准偏差,再根据统计量 T 进行判断。设 x_1 是可疑的,则

$$T = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad (7-23)$$

若 x_n 是可疑的,则

$$T = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad (7-23a)$$

将计算所得 T 值与表 7-5 中相应数值比较,若 $T > T_{\alpha,n}$,则异常值应舍去,否则应保留。

表 7-5 $T_{\alpha,n}$ 值表

n	显著性水准 α		
	0.05	0.025	0.01
3	1.15	1.15	1.15
4	1.46	1.48	1.49
5	1.67	1.71	1.75
6	1.82	1.89	1.94
7	1.94	2.02	2.10
8	2.03	2.13	2.22
9	2.11	2.21	2.32
10	2.18	2.29	2.41
11	2.23	2.36	2.48
12	2.29	2.41	2.55
13	2.33	2.46	2.61
14	2.37	2.51	2.63
15	2.41	2.55	2.71
20	2.56	2.71	2.88

格鲁布斯法最大的优点,是在判断异常值的过程中,引入了正态分布中的两个最重要的样本参数 \bar{x} 及 s ,故方法的准确性较好。这种方法的缺点是需要计算 \bar{x} 和 s ,手续稍麻烦。

例11 前一例中的实验数据,用格鲁布斯法判断时,1.40 这个数据应保留否(置信度 95%)?

解

$$\bar{x} = 1.31, \quad s = 0.066$$

$$T = \frac{x_n - \bar{x}}{s} = \frac{1.40 - 1.31}{0.066} = 1.36$$

查表 7-5, $T_{0.05,4} = 1.46$, $T < T_{0.05,4}$, 故 1.40 这个数据应该保留。此结论与前一例中用 $4\bar{d}$ 法判断所得结论不同。在这种情况下,一般取格鲁布斯法的结论,因这种方法的可靠性较高。

3. Q 检验法

设一组数据,从小到大排列为:

$$x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$$

设 x_n 为异常值,则统计量 Q 为

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (7-24)$$

如果设 x_1 为异常值,则

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (7-24a)$$

式中分子为异常值与其相邻的一个数值的差值,分母为整组数据的极差。 Q 值越大,说明 x_n 离群越远。 Q 称为“舍弃商”。统计学家已经计算出不同置信度时的 Q 值(表 7-6),当计算所得 Q 值大于表中的 $Q_{表}$ 值时,该异常值即应舍去,否则应予保留。

表 7-6 Q 值表

测定次数, n		3	4	5	6	7	8	9	10
置信度	90% ($Q_{0.90}$)	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
	96% ($Q_{0.96}$)	0.98	0.85	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.48
	99% ($Q_{0.99}$)	0.99	0.93	0.82	0.74	0.68	0.63	0.60	0.57

例12 例 10 中的实验数据,用 Q 检验法判断时,1.40 这个数据应保留否(置信度 90%)?

解

$$Q = \frac{1.40 - 1.31}{1.40 - 1.25} = 0.60$$

已知 $n=4$, 查表 7-6, $Q_{0.90}=0.76$, $Q < Q_{0.90}$, 故 1.40 这个数据应予保留。

最后应该指出, 异常值的取舍是一项十分重要的工作。在实验过程中得到一组数据后, 如果不能确定个别异常值确系由于“过失”引起的, 我们就不能轻易地去掉这个数据, 而是要用上述统计检验方法进行判断之后, 才能确定其取舍。在这一步工作完成后, 我们就可以计算该组数据的平均值、标准偏差以及进行其他有关数理统计工作。

7.4 误差的传递

分析结果通常是经过一系列测量步骤之后获得的, 其中每一步骤的测量误差都会反映到分析结果中去。它们是怎样影响分析结果的准确度呢? 这就是误差传递所要讨论的问题。

7.4.1 系统误差的传递

1. 加减法

若 R 是 A, B, C 三个测量值相加减的结果, 例如:

$$R = A + B - C,$$

若以 E 表示相应各项的误差, 则分析结果 R 的误差 E_R 为

$$E_R = E_A + E_B - E_C \quad (7-25)$$

即分析结果的绝对误差是各测量步骤绝对误差的代数和。

如果有关项有系数, 例如

$$R = A + mB - C$$

则为

$$E_R = E_A + mE_B - E_C \quad (7-25a)$$

2. 乘除法

若分析结果 R 是 A, B, C 三个测量值相乘除的结果, 例如

$$R = \frac{AB}{C}$$

则得到

$$\frac{E_R}{R} = \frac{E_A}{A} + \frac{E_B}{B} + \frac{E_C}{C} \quad (7-26)$$

即分析结果的相对误差是各测量步骤相对误差的代数和。

如果计算公式带有系数, 如

$$R = m \frac{AB}{C}$$

同样可得到
$$\frac{E_R}{R} = \frac{E_A}{A} + \frac{E_B}{B} - \frac{E_C}{C} \quad (7-26a)$$

3. 指数关系

若分析结果 R 与测量值 A 有下列关系:

$$R = mA^n$$

其误差传递关系式为:

$$\frac{E_R}{R} = n \frac{E_A}{A} \quad (7-27)$$

即分析结果的相对误差为测量值的相对误差的指数倍。

4. 对数关系

若分析结果 R 与测量值 A 有下列关系:

$$R = m \lg A$$

其误差传递关系式为:

$$E_R = 0.434m \frac{E_A}{A} \quad (7-28)$$

7.4.2 随机误差的传递

1. 加减法

设分析结果 R 是 A, B, C 三个测量值相加减的结果, 例如

$$R = A + B - C$$

若以 s 代表各项的标准偏差, 则有

$$s_R^2 = s_A^2 + s_B^2 + s_C^2 \quad (7-29)$$

即分析结果的标准偏差的平方是各测量步骤标准偏差的平方总和。

对于一般情况

$$R = aA + bB - cC + \dots$$

应为
$$s_R^2 = a^2 s_A^2 + b^2 s_B^2 + c^2 s_C^2 + \dots \quad (7-29a)$$

2. 乘除法

若分析结果 R 是 A, B, C 三个测量值相乘除的结果, 例如

$$R = \frac{AB}{C}$$

可得到
$$\frac{s_R^2}{R^2} = \frac{s_A^2}{A^2} + \frac{s_B^2}{B^2} + \frac{s_C^2}{C^2} \quad (7-30)$$

即分析结果的相对标准偏差的平方是各测量步骤相对标准偏差的平方的总和。

若有关项有系数,例如

$$R = m \frac{AB}{C}$$

其误差传递公式与(7-30)式相同。

3. 指数关系

若关系式为

$$R = mA^n$$

可得到
$$\left(\frac{s_R}{R}\right)^2 = n^2 \left(\frac{s_A}{A}\right)^2 \quad \text{或} \quad \frac{s_R}{R} = n \frac{s_A}{A} \quad (7-31)$$

4. 对数关系

若关系式为

$$R = m \lg A$$

可得出
$$s_R = 0.434 m \frac{s_A}{A} \quad (7-32)$$

例13 设入平称量时的标准偏差 $s = 0.10 \text{ mg}$, 求称量试样时的标准偏差 s_m

解 称取试样时,无论是用差减法称量,或者是将试样置于适当的称样器皿中进行称量,都需要称量两次,读取两次平衡点。试样质量 m 是两次称量所得质量 m_1 与 m_2 之差值,即

$$m = m_1 - m_2 \quad \text{或} \quad m = m_2 - m_1$$

读取称量 m_1 和 m_2 时平衡点的偏差,要反映到 m 中去。因此,根据(7-29)式,求得

$$s_m = \sqrt{s_1^2 + s_2^2} = \sqrt{2s^2} = 0.14 \text{ mg}$$

例14 用移液管移取 NaOH 溶液 25.00 mL,用 0.100 0 mol·L⁻¹ HCl 标准溶液滴定,以标定其浓度,用去 30.00 mL。已知用移液管量取溶液时的标准偏差 $s_1 = 0.02 \text{ mL}$,每次读取滴定管读数时的标准偏差 $s_2 = 0.01 \text{ mL}$,假设 HCl 溶液的浓度是准确的,计算标定 NaOH 溶液时的标准偏差。

解 首先计算 NaOH 溶液的浓度

$$\begin{aligned} c_{\text{NaOH}} &= \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30.00 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} \\ &= 0.120 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

V_{HCl} 及 V_{NaOH} 的偏差对 c_{NaOH} 浓度的影响,以随机误差的乘除法运算方式传递,且滴定管有两次读数误差。

$$\frac{s_c^2}{c_{\text{NaOH}}^2} = \frac{s_1^2}{V_1^2} + 2 \frac{s_2^2}{V_2^2}$$

故

$$\begin{aligned} s_c &= c_{\text{NaOH}} \sqrt{\left(\frac{0.02}{25}\right)^2 + 2 \left(\frac{0.01}{30}\right)^2} \\ &= 0.12 \times 9.3 \times 10^{-4} \\ &= 0.00011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

7.4.3 极值误差

在分析化学中,通常用一种简便的方法来估计分析结果的最人可能误差,即考虑在最不利的情况下,各步骤带来的误差互相累加在一起。这种误差称为极值误差。当然,这种情况出现的概率是很小的。但是,用这种方法来粗略估计可能出现的最大误差,在实际上仍是有用的。

如果分析结果 R 是 A, B, C 三个测量数值相加减的结果,例如

$$R = A + B - C$$

则极值误差为

$$\epsilon_R = |\epsilon_A| + |\epsilon_B| + |\epsilon_C| \quad (7-33)$$

如果分析结果 R 是 A, B, C 三个测量数值相乘除的结果,例如

$$R = \frac{AB}{C}$$

则极值相对误差为

$$\frac{\epsilon_R}{R} = \left| \frac{\epsilon_A}{A} \right| + \left| \frac{\epsilon_B}{B} \right| + \left| \frac{\epsilon_C}{C} \right| \quad (7-34)$$

例15 滴定管的初读数为 $(0.05 \pm 0.01) \text{ mL}$, 末读数为 $(22.10 \pm 0.01) \text{ mL}$, 问滴定剂的体积可能在多大范围内波动?

解 极值误差 $\Delta V = |\pm 0.01 \text{ mL}| + |\pm 0.01 \text{ mL}| = 0.02 \text{ mL}$, 故滴定剂体积为 $(22.10 \pm 0.05) \text{ mL} \pm 0.02 \text{ mL} = (22.05 \pm 0.02) \text{ mL}$ 。

例16 用容量法测定矿石中铁的含量, 若天平称量误差及滴定剂体积测量误差均为 $\pm 1\%$, 问分析结果的极值相对误差为多少?

解 矿石中铁的质量分数的计算式为

$$w_{\text{Fe}} = \frac{c V M_{\text{Fe}}}{m_s} \times 100\%$$

只考虑 m_s 和 V 的测量误差, 按(7-34)式, 求得分析结果的极值相对误差为

$$\frac{\epsilon_x}{x} = \left| \frac{\epsilon_V}{V} \right| + \left| \frac{\epsilon_{m_s}}{m_s} \right| = 0.001 + 0.001 = 0.2\%$$

应该指出,以上讨论的是分析结果的最大可能误差,即考虑在最不利的情况下,各步骤带来的误差互相累加在一起。但在实际工作中,个别测量误差对分析结果的影响可能是相反的,因而彼此部分地抵消,这种情况在定量分析中是经常遇到的。

7.5 回归分析法

在分析化学中,经常使用校正曲线法来获得未知溶液的浓度。以吸光光度法为例,标准溶液的浓度 c 与吸光度 A 之间的关系,在一定范围内,可以用直线方程描述,这就是常用的比尔定律。但是由于测量仪器本身的精密度及测量条件的微小变化,即使同一浓度的溶液,两次测量结果也不会完全一致。因而各测量点对于以比尔定律为基础所建立的直线,往往会有一定的偏离,这就需要用数理统计方法找出对各数据点误差最小的直线。如何得到这一直线,如何估计直线上各点的精密度以及数据间的相关关系?较好的办法是对数据进行回归分析。最简单的单一组分测定的线性校正模式可用一元线性回归。

7.5.1 一元线性回归方程

在讨论吸光光度法的校正模式时,通常假设浓度值(x)具有足够的精密度,所有的随机误差都来源于测量值(y)。对于具有 n 个实验点(x_i, y_i)($i=1, 2, \dots, n$)的校正曲线为:

$$y_i = a + bx_i + e_i \quad (7-35)$$

式中 e_i 为残差。在分析校正时,可取不同的 x_i 值测量 y_i ,用最小二乘法估计 a 与 b 值,其目的在于使残差平方和 Q 达到最小:

$$Q = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 \quad (7-36)$$

式中 \hat{y} 为任意给定 x 值下响应值 y 的预测值。欲使 Q 达到最小,需对(7-36)式分别求 a 和 b 的偏微商,使 a, b 满足下列方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial a} &= -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i) = 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial b} &= -2 \sum_{i=1}^n x_i (y_i - a - bx_i) = 0 \\ i &= 1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

上两式求解得

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} = \bar{y} - b\bar{x} \quad (7-37)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (7-38)$$

式中 \bar{x}, \bar{y} 分别为 x 和 y 的平均值, a 为直线的截矩, b 为直线的斜率, 它们的值确定之后, 一元线性回归方程及回归直线就确定了。

例17 用吸光光度法测定合金钢中 Mn 的含量, 吸光度与 Mn 的含量间有下列关系:

Mn 的质量 $m/\mu\text{g}$ 0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.12 未知样

吸光度 A 0.032 0.135 0.187 0.268 0.359 0.435 0.511 0.242

试列出标准曲线的回归方程并计算未知试样中 Mn 的含量。

解 此组数据中, 组分浓度为零时, 吸光度不为零, 这可能是在试剂中含有少量 Mn, 或者含有其它在该测量波长下有吸光的物质。

设 Mn 含量值为 x , 吸光度值为 y , 先按式 (7-37) 及 (7-38) 计算回归系数 a, b 值。 $n = 7$ 。

$$\bar{x} = 0.06, \bar{y} = 0.275, \sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 0.0442$$

$$\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2 = 0.0112$$

$$\text{故 } b = \frac{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2} = \frac{0.0442}{0.0112} = 3.95$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.275 - 3.95 \times 0.06 = 0.038$$

该标准曲线的回归方程为

$$y = 0.038 + 3.95x$$

未知试样的吸光度为 $y = 0.242$

$$x = \frac{0.242 - 0.038}{3.95} = 0.052 \mu\text{g}$$

故求出试样中含 Mn 0.052 μg 。

7.5.2 相关系数

当两个变量之间直线关系不够严格, 数据的偏离较严重时, 虽然也可以求得

一条回归线,但是,实际上只有当两个变量之间存在某种线性关系时,这条回归线才有意义。判断回归线是否有意义,可用相关系数 r 来检验。

相关系数的定义式为:

$$r = b \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (7-39)$$

相关系数的物理意义如下:

- 当所有的 y_i 值都在回归线上时, $r=1$ 。
- 当 y 与 x 之间完全不存在线性关系时, $r=0$ 。
- 当 r 值在 0 至 1 之间时,表示 y 与 x 之间存在相关关系。 r 值愈接近 1, 线性关系就愈好。但是,以相关系数判断线性关系的好与不好时,还应考虑测量的次数及置信水平。表 7-7 列出了不同置信水平及自由度时的相关系数。若计算出的相关系数大于表上相应的数值,就可认为这种线性关系是有意义的。

表 7-7 检验相关系数的临界值表

$f=n-2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
置信度 90%	0.988	0.900	0.805	0.729	0.669	0.622	0.582	0.549	0.521	0.497
95%	0.997	0.950	0.878	0.811	0.755	0.707	0.666	0.632	0.602	0.576
99%	0.999 8	0.990	0.959	0.917	0.875	0.834	0.798	0.765	0.735	0.708
99.9%	0.999 99	0.999	0.991	0.974	0.951	0.925	0.898	0.872	0.847	0.823

例18 求例 17 中标准曲线回归方程的相关系数,并判断该曲线线性关系如何(置信度 99%)?

解 按(7-39)式

$$r = b \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^7 (y_i - \bar{y})^2}} = 3.95 \sqrt{\frac{0.0112}{0.175}} = 0.9993$$

查表 7-7, $r_{99\%, f} = 0.875 < r_{\text{计算}}$

因此,该标准曲线具有很好的线性关系。

7.6 提高分析结果准确度的方法

学习了误差的产生及其规律性,便可掌握减小分析过程中的误差的方法。

1. 选择合适的分析方法

各种分析方法的准确度和灵敏度是不相同的。重量分析和滴定分析,灵敏度虽不高,但对于高含量组分的测定,能获得比较准确的结果。例如用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法测得铁的质量分数为 40.20%,若方法的相对误差为 0.2%,则铁的质量分数范围是 40.12%~40.28%。这一试样如果用直接比色法进行测定,由于方法的相对误差约 2%,测得铁的质量分数范围将在 41.0%~39.4%之间,误差显然大得多。但对于低含量组分的测定,因允许有较大的相对误差,所以这时采用仪器分析法是比较合适的。例如用光度法测定矿石中铜的质量分数为 0.50%,若方法的相对误差为 2%,则分析结果的绝对误差为 $0.02 \times 0.50\% = 0.01\%$,对于低含量铜的测定,这样大小的误差是允许的。

2. 减小测量误差

为了保证分析结果的准确度,必须尽量减小测量误差。例如,一般分析天平的称量误差为 $\pm 0.0002\text{g}$,为了使测量时的相对误差在 0.1% 以下,试样质量就不能太小。从相对误差的计算中可得到:

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{试样质量}} \times 100\%$$
$$\text{试样质量} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{相对误差}} = \frac{0.0002}{0.001} = 0.2\text{g}$$

可见试样质量必须在 0.2 g 以上。

在滴定分析中,滴定管读数常有 $\pm 0.01\text{ mL}$ 的误差,在一次滴定中,需要读数两次,因此,可能造成 $\pm 0.02\text{ mL}$ 的误差。所以,为了使测量时的相对误差小于 0.1%,消耗滴定剂的体积必须在 20 mL 以上,最好使体积在 25 mL 左右,以减小相对误差。

在微量组分的光度测定中,因一般允许较大的相对误差,故对于各测量步骤的准确度,就不必要求像重量法和滴定法那样高。今假定用比色法测定铁,设方法的相对误差为 2%,则在称取 0.5g 试样时,试样的称量误差小于 $0.5 \times \frac{2}{100} = 0.01\text{ g}$ 就行了,没有必要称准至 $\pm 0.0002\text{g}$ 。但是,为了使称量误差可以忽略不计,最好将称量的准确度提高约一个数量级。在本例中,宜称准至 $\pm 0.001\text{ g}$ 左右。

3. 减小随机误差

前面已经讨论过,在消除系统误差的前提下,平行测定次数愈多,平均值愈接近真实值。因此,增加测定次数,可以提高平均值精密度。在一般化学分析中,对于同一试样,通常要求平行测定 2~4 次。由图 7-1 可知,测定次数超过 10 次的意义不大。

4. 消除系统误差

由于系统误差是由某种固定的原因造成的,因而找出这一原因,就可以消除系统误差的来源。通常根据具体情况,采用下述几种方法来检验和消除系统误差。

a. 对照试验 对照试验是检验系统误差的有效方法。可以与标准试样的标准结果进行对照;也可以与其它成熟的分析方法进行对照;或者由不同分析人员,不同实验室来进行对照试验。

标准试样的结果比较可靠,可供对照试验选用。进行对照试验时,尽量选择与试样组成相近的标准试样进行对照分析。根据标准试样的分析结果,可由统计方法进行检验,以判断试样分析结果有无系统误差。

由于标准试样的数量和品种有限,所以有些单位又自制一些所谓“管理样”,以此代替标准试样进行对照分析。管理样事先经过反复多次分析,其中各组分的含量也是比较可靠的。

如果没有适当的标准试样和管理试样,有时可以自己制备“人工合成试样”来进行对照分析。人工合成试样是根据试样的大致成分由纯化合物配制而成。

进行对照试验时,如果对试样的组成不完全清楚,则可以采用“加入回收法”进行试验。这种方法是向试样中加入已知量的被测组分,然后进行对照试验,看看加入的被测组分能否被定量回收,以此判断分析过程是否存在系统误差。

用其他可靠的分析方法进行对照试验也是经常采用的一种办法。作为对照试验用的分析方法必须可靠,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。

在许多生产单位中,为了检查分析人员之间是否存在系统误差和其他问题,常在安排试样分析任务时,将一部分试样重复安排在不同分析人员之间,互相进行对照试验,这种方法称为“内检”。有时又将部分试样送交其他单位进行对照分析,这种方法称为“外检”。

b. 空白试验 由蒸馏水、试剂和器皿带进杂质所造成的系统误差,一般可作空白试验来扣除。

所谓空白试验,就是在不加待测组分的情况下,按照待测组分分析同样的操作手续和条件进行试验。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,就得到比较可靠的分析结果。当空白值较大时,应找出原因,加以消除。如提纯试剂和改用其他适当的器皿等。

c. 校准仪器 仪器不准确引起的系统误差,可以通过校准仪器来减小其影响。例如砝码、移液管和滴定管等,在精确的分析中,必须进行校准,并在计算结果时采用校正值。

d. 分析结果的校正 分析过程的系统误差,有时可采用适当的方法进行校

正。

例如用电重量法测定纯度为 99.9% 以上的铜, 因电解不很完全而引起负的系统误差。为此, 可用光度法测定溶液中未被电解的残余铜, 将用光度法得到的结果加到电重量分析法的结果中去, 即可得到铜的较准确的结果。

思考题

1. 当测定次数很多时, 下列关于标准偏差 σ 与平均偏差 δ 之间的关系式中, 哪一个是正确的?

- a. $\sigma < \delta$; b. $4\sigma = 3\delta$;
c. $\sigma = 0.8\delta$; d. $4\delta = 3\sigma$ 。

2. 下述有关随机误差的正态分布曲线特点的论述中, 错误的是:

- a. 横坐标 x 值等于总体平均值 μ 时, 曲线有极大;
b. 曲线与横坐标间所夹面积的总和, 代表所有测量值出现的概率, 其值为 1;
c. 正态分布曲线以通过 $x = \mu$ 这一点的垂直线呈镜面对称, 说明正负误差出现的几率相等;
d. 纵坐标 y 值代表概率, 它与标准偏差 σ 成正比, σ 越小, 测量值越分散, 曲线越平坦。

3. 下述有关 n 次测定结果的平均值的标准偏差 $s_{\bar{x}}$ 与单次测量结果的标准偏差 s_x 之间关系的表达式中, 正确的是:

- a. $s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}}$; b. $s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{n}$;
c. $s_x = \frac{s_{\bar{x}}}{\sqrt{n}}$; d. $s_{\bar{x}} > s_x$ 。

4. 下列有关置信区间的定义中, 正确的是:

- a. 以真值为中心的某一区间包括测定结果的平均值的几率;
b. 在一定置信度时, 以测量值的平均值为中心的包括真值的范围;
c. 真值落在某一可靠区间的几率;
d. 在一定置信度时, 以真值为中心的可靠范围。

5. 下述有关平均值的置信区间的论述中, 错误的是:

a. 在一定的置信度和标准偏差时, 测定次数越多, 平均值的置信区间包括真值的可能性越大;

- b. 其他条件不变时, 给定的置信度越高, 平均值的置信区间越宽;
c. 平均值的数值越大, 置信区间越宽;
d. 当置信度与测定次数一定时, 一组测量值的精密度越高, 平均值的置信区间越小。

6. 某学生用 $4d$ 法则判断异常值的取舍时, 分以下五步进行, 其中错误的一步是:

- a. 将全部数据 (n 个) 顺序排好;
b. 求出以上数据的算术平均值 \bar{x} ;
c. 求出不包括异常值 (x) 的平均偏差 \bar{d}_{n-1} ;
d. 求出异常值与平均值之差的绝对值 $|x - \bar{x}|$;

- e. 将 $|x - \bar{x}|$ 与 $4\hat{\sigma}_{n-1}$ 进行比较。
7. 有一组测量值,其总体标准偏差 σ 为未知,要判断得到这组数据的分析方法是否可靠,应该用下列方法中的哪一种?
- a. $4\hat{\sigma}$ 法; b. 格鲁布斯法;
c. F 检验法; d. t 检验法。
8. 两位分析人员对同一含 SO_4^{2-} 的试样用重量法进行分析,得到两组分析数据,要判断两人分析的精密度的有无显著性差异,应该用下列方法中的哪一种?
- a. Q 检验法; b. F 检验法;
c. u 检验法; d. t 检验法。
9. 第8题中,若要判断两分析人员的分析结果之间是否存在系统误差,则应该用下列方法中的哪一种?
- a. u 检验法; b. F 检验法;
c. F 检验加 t 检验; d. t 检验法。

习 题

1. 测定 C 的相对原子质量时,得到下列数据:12.008 0, 12.009 5, 12.009 7, 12.010 1, 12.010 2, 12.010 6, 12.011 1, 12.011 3, 12.011 8, 12.012 0, 计算平均值、单次测量值的平均偏差和标准偏差。(提示:数据位数较多时,宜先同时减去某一数值,再乘以若干倍数,化简后再进行处理,最后换算复原)

(12.010 4, 0.000 9, 0.001 2)

2. 用氧化还原法测得 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中铁的质量分数为 20.01%, 20.03%, 20.04%, 20.05%, 计算分析结果的平均值、单次测量值的平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

(20.03%, 0.013%, 0.065%, 0.017%, 0.085%)

3. 根据正态分布概率积分表,计算单次测量值的偏差绝对值分别大于 1σ , 2σ 及 3σ 的概率。

(31.7%, 4.6%, 0.26%)

4. 已知某金矿试样中金含量的标准值为 12.2 g/t, $\sigma = 0.2$ g/t, 求分析结果小于 11.6 g/t 的概率。

(0.13%)

5. 今对某试样中铁的质量分数进行 150 次分析,已知分析结果符合正态分布 $N[55.20\%, (0.20\%)^2]$, 求分析结果大于 55.60% 的最可能出现的次数。

(约 3 次)

6. 设分析某铁矿中 Fe 的质量分数时,所得结果符合正态分布,已知测定结果平均值 \bar{x} 为 52.43%, 标准偏差 σ 为 0.06%, 试证明下列结论:重复测定 20 次,有 19 次测定结果落在 52.32% 至 52.55% 范围内。

7. 分析血清中的钾的质量浓度,6 次测定结果分别为 0.160, 0.152, 0.155, 0.154, 0.153, 0.156 mg·mL⁻¹。计算置信度为 95% 时,平均值的置信区间。

(0.155 ± 0.003)

8. 矿石中钨的质量分数的测定结果为 20.39%, 20.41%, 20.43%。计算平均值的标准偏差 $s_{\bar{x}}$ 及置信度为 95% 时的置信区间。

(0.01%, 20.41% ± 0.05%)

9. 水中 Cl^- 含量经 6 次测定, 求得平均值为 $35.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $s = 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算置信度为 90% 时平均值的置信区间。

[(35.2 ± 0.6) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]

10. 要使得在置信度为 95% 时平均值的置信区间不超过 $\pm s$, 问至少应平行测定几次?

(7 次)

11. 下列两组实验数据的精密度有无显著性差异(置信度 90%)?

A: 9.56, 9.49, 9.62, 9.51, 9.58, 9.63

B: 9.33, 9.51, 9.49, 9.51, 9.56, 9.40

(无)

12. 铁矿石标准试样中铁的质量分数的标准值为 54.46%, 某分析人员分析 4 次, 得平均值 54.26%, 标准偏差 = 0.05%, 问在置信度为 95% 时, 分析结果是否存在系统误差?

(存在)

13. 用两种基准物质标定 HCl 溶液的浓度, 得到下列结果:

A	B
0.098 96 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.099 11 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0.098 91 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.098 96 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0.099 01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.098 86 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0.098 96 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.099 01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
	0.099 06 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

问这两批数据之间是否存在显著性差异(置信度 90%)?

(不存在)

14. 用两种不同分析方法对矿石中铁的质量分数进行分析, 得到两组数据如下:

	\bar{x}	s	n
方法 1	15.34%	0.10%	11
方法 2	15.43%	0.12%	11

a. 置信度为 90% 时, 两组数据的标准偏差是否存在显著性差异?

b. 在置信度分别为 90%, 95% 及 99% 时, 两组分析结果的平均值是否存在显著性差异?

(a. 无, b. 有, 无, 无)

15. 实验室有两瓶 NaCl 试剂, 标签上未标明出厂批号, 为了判断这两瓶试剂含 Cl^- 的质量分数是否有显著性差异, 某人用莫尔法对它们进行测定, w_{Cl^-} 结果如下:

A 瓶 60.52%, 60.41%, 60.43%, 60.45%

B 瓶 60.15%, 60.15%, 60.05%, 60.08%

问置信度为 90% 时, 两瓶试剂含 Cl^- 的质量分数是否有显著性差异?

(有)

16. 为提高光度法测定微量 Pd 的灵敏度, 改用一种新的显色剂。设同一溶液, 用原显色剂及新显色剂各测定 4 次, 所得吸光度分别为 0.128, 0.132, 0.125, 0.124 及 0.129, 0.137, 0.135, 0.139。判断新显色剂测定 Pd 的灵敏度是否有显著提高? (置信度 95%)

(有)

17. 某学生标定 HCl 溶液的浓度时, 得到下列数据: $0.1011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $4\bar{d}$ 法, 问第 4 次数据是否应保留? 若再测定一次, 得到 $0.1014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 再问上面第四次数据应不应保留?

(不应保留, 应保留)

18. 用格鲁布斯法判断, 17 题中第 1 次分析所得 4 个数据中是否有异常值应舍去? 计算平均结果及平均值的置信区间(置信度 95%)。

[应舍去, $0.1011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $(0.1011 \pm 0.0002) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

19. 某学生测定矿石中铜的质量分数时, 得到下列结果: 2.50%, 2.53%, 2.55%。试问再测定一次所得分析结果不应舍去的界限是多少(用 $4\bar{d}$ 法估计)?

(2.46% ~ 2.60%)

20. 下面是一组误差测定数据, 从小到大排列为: -1.40, -0.44, -0.24, -0.22, -0.05, 0.18, 0.20, 0.48, 0.63, 1.01。试用格鲁布斯法判断, 置信度为 95% 时, 1.01 和 1.40 这两个数据是否应舍去? (提示: 每次判断 1 个数据, 先判断误差较大者。)

(-1.40 不舍去, 1.01 不舍去)

21. 用某法分析烟道气中 SO_2 的质量分数, 得到下列结果: 4.88%, 4.92%, 4.90%, 4.88%, 4.86%, 4.85%, 4.71%, 4.86%, 4.87%, 4.99%。

a. 用 $4\bar{d}$ 法判断有无异常值需舍弃?

b. 用 Q 检验法判断有无异常值需舍弃? (置信度为 99%)

($4\bar{d}$ 法: 4.71 弃去; Q 检验法: 全部保留)

22. 某学生分析一矿石中铁的质量分数时, 得到下列结果: 11.53, 11.51, 11.55。试用 Q 检验法确定作第 4 次测定时, 不被舍弃的最高及最低值分别为多少?

(11.67, 11.38)

23. 用电位法直接测定某一价阴离子的浓度, 其定量关系式为: $E = E^\ominus - 0.059 \text{ V} \lg c_{\text{X}^-}$ (V)。若电位测量有 +0.0010 V 的误差, 求分析结果的相对误差。

(-3.9%)

24. 设痕量分析中分析结果按下式计算: $x = A - 1.5C$

A 为测量值, C 为空白值, 1.5 为空白校正系数。已知 $s_A = s_C = 0.2$, 求 s_x 。

(0.36)

25. 设某痕量组分按下式计算分析结果: $x = \frac{A-C}{m}$, A 为测量值, C 为空白值, m 为试样质量。已知 $s_A = s_C = 0.1$, $s_m = 0.001$, $A = 8.0$, $C = 1.0$, $m = 1.0$, 求 s_x 。

(0.14)

26. 微量天平可称准至 $\pm 0.001 \text{ mg}$, 要使试样称量误差不大于 0.1%, 至少应称取试样多

少?

(2 mg)

27. 返滴定法测定试样中某组分含量时,按下式计算:

$$w_x = \frac{\frac{2}{5}c(V_1 - V_2)M_x}{m} \times 100\%$$

已知 $V_1 = (25.00 \pm 0.02)$ mL, $V_2 = (5.00 \pm 0.02)$ mL, $m = (0.2000 \pm 0.0002)$ g, 设浓度 c 及摩尔质量 M_x 的误差可忽略不计,求分析结果的极值相对误差。

(0.3%)

28. 某荧光物质的含量(x)及其荧光相对强度(y)的关系如下:

含量 $x/\mu\text{g}$	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
荧光相对强度 y	2.1	5.0	9.0	12.6	17.3	21.0	24.7

a. 列出一元线性回归方程

b. 求出相关系数并评价 y 与 x 间的相关关系。

$$(\hat{y} = 1.52 + 1.93x, r = 0.9989)$$

29. 光度法测定 Fe^{3+} 时,得出下列数据:

x (Fe 含量,mg)	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	未知
y (吸光度)	0.077	0.126	0.176	0.230	0.280	0.205

a. 列出一元线性回归方程;

b. 求出未知液中含 Fe 量;

c. 求出相关系数。

$$(a. y = 0.025 + 0.255x, b. 0.71\text{mg}, c. r = 0.9998)$$

第8章

分析化学中常用的分离和富集方法

8.1 概 述

在定量分析中,常遇到比较复杂的试样,在测定其中某一组分时,共存的组分便会产生干扰,可通过控制分析条件或采用掩蔽法来消除干扰。若仍无法解决问题,就需要将待测定组分与干扰组分分离。在有些试样中,待测组分的含量较低,而现有测定方法的灵敏度又不够高,这时必须先对待测组分进行富集,然后进行测定。富集过程也就是分离过程。

对分离的要求是分离得完全,即干扰组分减少至不干扰被测组分的测定;被测组分在分离过程中的损失要小至可忽略不计;同时选用的分离富集方法应简便。被测组分的损失,用回收率来衡量。

$$\text{回收率} = \frac{\text{分离后测得的待测组分质量}}{\text{原来所含待测组分质量}} \times 100\% \quad (8-1)$$

回收率越高越好,但是在分离过程中,被测组分难免有损失。在实际工作中,常用加入法来测回收率。对回收率的要求随被测组分的含量不同而不同。在一般情况下,对质量分数大于1%的组分,回收率应大于99.9%;对质量分数为0.01%~1%的组分,回收率应大于99%;质量分数低于0.01%的痕量组分,回收率为90%~95%,有时更低一些也允许。

在分析化学中,常用的分离和富集方法有沉淀分离法、挥发和蒸馏分离法、液-液萃取分离法、离子交换分离法、色谱分离法等。

8.1.1 沉淀分离法

沉淀分离法是一种经典的分离方法,它是利用沉淀反应有选择地沉淀某些

离子,而其它离子则留于溶液中,从而达到分离的目的。沉淀分离法的主要依据是溶度积原理。以下讨论几种重要的沉淀分离法。

1. 常量组分的沉淀分离

① 氢氧化物沉淀分离

大多数金属离子都能生成氢氧化物沉淀,氢氧化物沉淀的形成与溶液中的 $[\text{OH}^-]$ 有直接关系。由于各种氢氧化物沉淀的溶度积有很大差别,因此可以通过控制酸度使某些金属离子相互分离。常用以下试剂为沉淀剂。

a. 氢氧化钠 NaOH 是强碱,采用其作沉淀剂可使两性元素与非两性元素分离,两性元素以含氧酸阴离子形态留在溶液里,非两性元素则生成氢氧化物沉淀。一般得到的氢氧化物沉淀为胶体沉淀,共沉淀严重,所以分离效果并不理想。如果采用“小体积沉淀法”,可改善沉淀的性质,提高分离效率。“小体积沉淀法”一般是在尽量小的体积和尽量大的浓度,同时加入大量没有干扰作用的盐类下进行的。这样形成的沉淀含水量少,结构紧密。大量无干扰作用的盐类的加入,使沉淀对其他组分的吸附量减少,因此提高了分离效果。 NaOH “小体积沉淀法”常用于使 Al^{3+} 与 Fe^{3+} , Ti(IV) 等的分离。此时,将试液蒸发至 $2\sim 3\text{mL}$,加入固体氯化钠约 5g ,搅拌使呈砂糖状,再加浓 NaOH 溶液进行小体积沉淀,最后加适量热水稀释后过滤。

b. 氨水法 在铵盐存在下,加入氨水调节和控制溶液的 pH 为 $8\sim 9$,可使高价金属离子(如 Fe^{3+} , Al^{3+} 等)与大部分一、二价金属离子分离。氨水沉淀分离法中常加入 NH_4Cl 等铵盐,其作用是:控制溶液的 pH 为 $8\sim 9$,防止 Mg(OH)_2 沉淀和减少 Al(OH)_3 的溶解;大量 NH_4^+ 作为抗衡离子,减少了氢氧化物对其它金属离子的吸附;大量存在的电解质促进了胶体沉淀的凝聚。用氨法(加入大量 NH_4Cl)小体积沉淀分离法,可改善分离效果。本法常用于 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等与 Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti(IV) 等的定量分离。

c. 有机碱法 六亚甲基四胺、吡啶、苯胺、苯胍等有机碱,与其共轭酸组成缓冲溶液,可控制溶液的 pH ,使某些金属离子生成氢氧化物沉淀,达到沉淀分离的目的。例如,将六亚甲基四胺加入到酸性溶液中,生成六亚甲基四胺盐,而形成 pH 为 $5\sim 6$ 的缓冲溶液。本法常用于 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 与 Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti(IV) 和 Th(IV) 等的分离。

d. ZnO 悬浊液法 在酸性溶液中加入 ZnO 悬浊液, ZnO 与酸作用逐渐溶解,使溶液 pH 提高,达到平衡后,可控制溶液的 pH 约为 6 ,使一部分氢氧化物沉淀,达到分离的目的。除 ZnO 悬浊液外,其它微溶性碳酸盐或氧化物的悬浊液,如碳酸钡、碳酸钙、碳酸铅及氧化镁的悬浊液等,也有同样的作用,但所控制的 pH 范围各不相同。以 Zn^{2+} 不干扰的体系方可使用此法。

② 硫化物沉淀分离

硫化物沉淀分离是根据各种硫化物的溶度积相差比较大的特点,通过控制溶液的酸度来控制硫离子浓度,而使金属离子相互分离。硫化氢是常用的沉淀剂,在进行分离时大多用缓冲溶液控制酸度。例如,往一氯乙酸缓冲溶液($\text{pH} \approx 2$)中通入 H_2S ,则使 Zn^{2+} 沉淀为 ZnS 而与 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} 分离;往六次甲基四胺缓冲溶液($\text{pH} 5 \sim 6$)中通入 H_2S ,则 ZnS , CoS , NiS , FeS 等会定量沉淀而与 Mn^{2+} 分离。硫化物沉淀分离的选择性不高,硫化物沉淀大多是胶体,共沉淀现象比较严重,而且还存在继沉淀现象,故分离效果不理想,但利用分离除去某些重金属离子还是有效的。

③ 其它无机沉淀剂

a. 硫酸 使 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ra^{2+} 沉淀为硫酸盐与其它金属离子分离。

b. HF 或 NH_4F 用于 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Th(IV) , 稀土金属离子与其它金属离子分离。

c. 磷酸 利用 Zr(IV) , Hf(IV) , Th(IV) , Bi^{3+} 等金属离子能生成磷酸盐沉淀而与其他离子分离。

① 利用有机沉淀剂进行分离

a. 草酸 用于 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Th(IV) , 稀土金属离子与 Fe^{3+} , Al^{3+} , Zr(IV) , Nb(V) , Ta(V) 等金属离子的分离。

b. 铜铁试剂(N -亚硝基苯胍铵盐) 用于 Fe^{3+} , Ti(IV) , V(V) 与 Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等的分离。

c. 铜试剂(二乙基胺二硫代甲酸钠,简称 DDTC) 常用于沉淀除去重金属离子,使其与 Al^{3+} , 稀土和碱土金属离子等分离。

2. 痕量组分的共沉淀分离和富集

在重量分析中,共沉淀现象是一种消极因素,在分离方法中,却能利用共沉淀现象来分离和富集微量组分。即加入某种离子同沉淀剂生成沉淀作为载体,将痕量组分定量地沉淀下来,然后将沉淀分离,溶解在少量溶剂中,以达到分离和富集的目的。共沉淀富集分离一方面要求欲富集的痕量组分回收率高,另一方面要求共沉淀剂不干扰待富集组分的测定。所使用的共沉淀剂主要有无机共沉淀剂和有机共沉淀剂。

① 无机共沉淀剂

a. 利用表面吸附进行共沉淀 在这种方法中,常用的共沉淀剂为氢氧化物和硫化物等胶体沉淀。由于胶体沉淀的比表面大,吸附能力强,故有利于痕量组分的共沉淀。但这种共沉淀方法的选择性不高。

b. 利用生成混晶体进行共沉淀 该法选择性比吸附共沉淀法高。常见的混晶体有: $\text{BaSO}_4 - \text{RaSO}_4$, $\text{BaSO}_4 - \text{PbSO}_4$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 - \text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ 等。

② 有机共沉淀剂

有机共沉淀剂应用较多,它可将微量组分定量地共沉淀下来。共沉淀剂可经灼烧而挥发除去,被测组分则留在残渣中,用适当的溶剂溶解后即可测定。有机共沉淀剂的相对分子质量较大,体积也大,有利于微量组分的共沉淀。与金属离子生成的难溶化合物表面吸附少,选择性高,分离效果好。有机共沉淀剂一般以下列三种方式进行共沉淀分离。

a. 利用胶体的凝聚作用进行共沉淀 钨、铌、钽、硅等的含氧酸常沉淀不完全,有少量的含氧酸以带负电荷的胶体微粒留于溶液中,形成胶体溶液。可用辛可宁、丹宁、动物胶等将它们共沉淀下来。例如,在钨酸的胶体溶液中,加入辛可宁,辛可宁在酸性溶液中带有正电荷,能与带负电荷的钨酸胶体凝聚而沉淀下来。此外,丹宁可凝聚铌、钽的含氧酸。

b. 利用形成离子缔合物进行共沉淀 一些分子质量较大的有机化合物,如甲基紫、孔雀绿、品红及亚甲基蓝等,在酸性溶液中带正电荷,当它们遇到以络阴离子形式存在的金属络离子时,能生成微溶性的离子缔合物而被共沉淀出来。在这种共沉淀体系中,作为金属络阴离子配位体有 Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- 等;被共沉淀的金属离子有 Zn^{2+} , In(III) , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Au(III) , Sb(III) 等。例如,在含有大量 SCN^- 的 Zn(SCN)_4^{2-} 的微酸性溶液中加入甲基紫,由于甲基紫能与 SCN^- 生成离子缔合物沉淀,从而使甲基紫与 Zn(SCN)_4^{2-} 生成的离子缔合物被共沉淀下来。

c. 利用“固体萃取剂”进行共沉淀 例如 Ni^{2+} 与丁二酮肟生成螯合物的沉淀,但当 Ni^{2+} 含量很低时,丁二酮肟不能将其沉淀出来,若再加入丁二酮肟二烷脂的酒精溶液,因丁二酮肟二烷脂难溶于水,则在水溶液中析出并将 Ni^{2+} 与丁二酮肟生成螯合物共沉淀下来。丁二酮肟二烷脂与 Ni^{2+} 及其螯合物都不发生反应,故这类载体称为“惰性共沉淀剂”。对于惰性共沉淀剂的作用,可理解为利用“固体萃取剂”进行的共沉淀。

8.1.2 挥发和蒸馏分离法

挥发和蒸馏分离法是利用物质的挥发性的差异进行分离的一种方法,可以用于除去干扰组分,也可以使被测组分定量分出后再测定。在无机物中,具有挥发性的物质并不多,因此这种方法选择性较高。砷的氢化物,硅的氟化物,锗、砷、锑、锡等的氯化物都具有挥发性。可控制不同的馏出温度将它们蒸出,用合适的吸收液吸收,便可选用适宜的方法进行测定。例如,测定水中或食品等试样中的微量砷时,先用锌粒和稀硫酸将试样中的砷还原成砷化氢,经挥发和收集后,可用比色等方法进行测定。

在有机分析中,也常用挥发和蒸馏分离法,例如 C, H, O, N, S 等元素的测

定,即采用这种方法。不管是无机物还是有机物中氮的测定,都是将化合物中的氮经一定处理转化为 NH_4^+ ,然后在浓碱存在下将 NH_3 蒸出来并用酸吸收,然后测定。在环境监测中,如 Hg , CN^- , SO_2 , S^{2-} , F^- , 酚类等有毒物质,都是用蒸馏分离法分离富集,然后选用适当的方法测定。表 8-1 列出了一些元素的挥发和蒸馏分离条件。

表 8-1 一些元素的挥发和蒸馏分离条件

组 分	挥发性物质	分离条件	应 用
B	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	酸性溶液中加入甲醇	B 的测定或去除 B
C	CO_2	1 100℃ 通氧燃烧	C 的测定
Si	SiF_4	$\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$	去除 Si
S	SO_2	1 300℃ 通氧燃烧	S 的测定
	H_2S	$\text{HI} + \text{H}_3\text{PO}_4$	S 的测定
Se, Te	SeBr_4 , TeBr_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$	Se, Te 的测定或去除 Se, Te
F	SiF_4	$\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	F 的测定
CN^-	HCN	H_2SO_4	CN^- 的测定
Ge	GeCl_4	HCl	Ge 的测定
As	AsCl_3 , AsBr_3 , AsBr_5	HCl 或 $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$	去除 As
As	AsH_3	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$	微量 As 的测定
Sb	SbCl_3 , SbBr_3 , SbBr_5	HCl 或 $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$	去除 Sb
Sn	SnBr_4	$\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$	去除 Sn
Cr	CrO_2Cl_2	$\text{HCl} + \text{HClO}_4$	去除 Cr
Os, Ru	OsO_4 , RuO_4	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	痕量 Os, Ru 的测定
Tl	TlBr_3	$\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$	去除 Tl
铵盐	NH_3	NaOH	氮态氮的测定

8.2 液-液萃取分离法

液-液萃取分离法又称溶剂萃取分离法,简称萃取分离法。这种方法是利用与水不相混溶的有机溶剂同试液一起震荡,这时,一些组分进入有机相中,另一些组分仍留在水相中,从而达到分离富集的目的。如果被萃取组分是有色化合物,则可以取有机相直接进行光度测定,这种方法称为萃取光度法。萃取光度法具有较高的灵敏度和选择性。萃取分离法设备简单,操作快速,特别是分离效果好,故应用广泛。缺点是费时,工作量较大;萃取溶剂常是易挥发、易燃和有毒的物质,所以应用上受到限制。

8.2.1 萃取分离法的基本原理

1. 萃取过程的本质

物质对水的亲疏性是有一定规律的。一般无机盐类都是离子型化合物,溶于水形成水合离子,难溶于有机溶剂,这种易溶于水而难溶于有机溶剂的性质称为亲水性。许多有机化合物具有难溶于水而易溶于有机溶剂的性质称为疏水性或亲油性。萃取分离就是从水相中将无机离子萃取到有机相以达到分离的目的。因此萃取过程的本质就是将物质由亲水性转化为疏水性的过程。离子都具有亲水性,物质含亲水基团越多,其亲水性越强。常见的亲水基团有一OH, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$ 等。物质含疏水基团越多,相对分子质量越大,其疏水性越强。常见的疏水基团有烷基如 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 卤代烷基等;芳香基如苯基、萘基等。

现以萃取 Ni^{2+} 为例,说明在萃取过程中 Ni^{2+} 如何由亲水性转化为疏水性的。 Ni^{2+} 在水中以水合离子 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 形式存在,是亲水的。要使其转化为疏水的,并溶于有机溶剂中,就要中和它的电荷,并用疏水基团取代水分子。为此在 pH 8~9 的氨性溶液中,加入丁二酮肟,使其与 Ni^{2+} 形成螯合物。此螯合物不带电荷,而且 Ni^{2+} 被疏水基团包围,因而具有疏水性,可被氯仿萃取。

有时需要将有机相的物质再转入水相,这个过程称为反萃取。例如丁二酮肟镍螯合物,被氯仿萃取后,若加入盐酸于有机相中,当酸的浓度达到 $0.5 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,螯合物被破坏, Ni^{2+} 又恢复了亲水性,重新回到水相。萃取和反萃取配合使用,能提高萃取分离的选择性。

2. 分配系数和分配比

物质在水相和有机相中都有一定的溶解度,亲水性强的物质在水相中的溶解度较大,在有机相中的溶解度较小;疏水性强的物质则与此相反。在萃取分离中,达到平衡状态时,被萃取物质在有机相和水相中都有一定的浓度。

a. 分配系数 用有机溶剂从水相中萃取溶质 A 时,如果溶质 A 在两相中存在的型体相同,平衡时在有机相中的浓度 $[A]_o$ 和在水相中的浓度 $[A]_w$ 之比(严格说应为活度比)称为分配系数,用 K_D 表示。在给定的温度下, K_D 是一常数。

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_w} \quad (8-2)$$

此式称为分配定律。它只适用于浓度较低的稀溶液,而且溶质在两相中均以单一的相同形式存在。例如用 CCl_4 萃取 I_2 这样的简单体系, I_2 在两相中的存在形式相同。

b. 分配比 在实际工作中,常遇到溶质在水相和有机相中具有多种存在形

式,此时分配定律就不适用了。通常将溶质在有机相中的各种存在形式的总浓度 c_o 和在水相中的各种存在形式的总浓度 c_w 之比,称为分配比,用 D 表示:

$$D = \frac{c_o}{c_w} \quad (8-3)$$

当两相的体积相等时,若 D 大于 1,说明溶质进入有机相的量比留在水相中的量多。如用 CCl_4 萃取 I_2 这样的简单体系,当溶质在两相中均以单一的相同形式存在,且溶液较稀,此时 $K_D = D$ 。在复杂体系中 K_D 和 D 不相等。如用 CCl_4 萃取 OsO_4 时,在水相中 Os(VII) 以 OsO_4 , OsO_3^{2-} 和 HOsO_6^- 等三种形式存在;在有机相中以 OsO_4 和 $(\text{OsO}_4)_4$ 两种形式存在。此时分配比为:

$$D = \frac{[\text{OsO}_4]_o + 4[(\text{OsO}_4)_4]_o}{[\text{OsO}_4]_w + [\text{OsO}_3^{2-}]_w + [\text{HOsO}_6^-]_w}$$

分配比除与一些常数有关外,还与酸度、溶质的浓度等因素有关,它并不是一个常数。

3. 萃取百分率

在实际工作中,常用萃取百分率 E 来表示萃取的完全程度。萃取百分率是物质被萃取到有机相中的比率:

$$E = \frac{\text{被萃取物质在有机相中的总量}}{\text{被萃取物质的总量}} \times 100\% \quad (8-4)$$

E 和 D 的关系:

$$E = \frac{c_o V_o}{c_o V_o + c_w V_w} = \frac{D}{D + V_w/V_o} \times 100\% \quad (8-5)$$

式中 c_o 和 c_w 分别为有机相和水相中溶质的浓度, V_o 和 V_w 分别为有机相和水相的体积。当用等体积溶剂进行萃取时,即 $V_w = V_o$,则:

$$E = \frac{D}{D+1} \times 100\% \quad (8-6)$$

上式说明,当有机相和水相体积相等时,若 $D=1$,则萃取一次的萃取百分率为 50%;若要求萃取百分率大于 90%,则 D 必须大于 9。当分配比 D 不高时,一次萃取不能满足分离或测定的要求,此时可采用多次连续萃取的方法来提高萃取率。

设 $V_w(\text{mL})$ 溶液内含有被萃取物为 $m_0(\text{g})$,用 $V_o(\text{mL})$ 溶剂萃取一次,水相中剩余被萃取物 $m_1(\text{g})$,则进入有机相的质量是 $(m_0 - m_1)(\text{g})$,此时分配比为:

$$D = \frac{c_0}{c_w} = \frac{(m_0 - m_1)/V_o}{m_1/V_w}$$

故

$$m_1 = m_0 \cdot \frac{V_w}{DV_o + V_w}$$

若用 V_o (mL) 溶剂, 萃取 n 次, 水相中剩余被萃取物为 m_n (g), 则:

$$m_n = m_0 \cdot [V_w / (DV_o + V_w)]^n \quad (8-7)$$

同量的萃取溶剂, 分几次萃取的效率比一次萃取的效率。但应注意, 增加萃取次数, 会增加萃取操作的工作量, 影响工作效率。

8.2.2 重要的萃取体系

根据萃取反应的类型, 萃取体系可分为螯合物萃取体系、离子缔合物萃取体系、溶剂化合物萃取体系和简单分子萃取体系。

1. 螯合物萃取体系

螯合物萃取体系广泛应用于金属阳离子的萃取。所选用的螯合剂应能与待萃取的金属离子形成不带电荷的中性螯合物, 同时应有较多的疏水基团, 才能有利于有机溶剂萃取金属离子。例如, Ni^{2+} 与丁二酮肟、 Hg^{2+} 与双硫脲、 Cu^{2+} 与铜试剂等都是典型的螯合物萃取体系。

2. 离子缔合物萃取体系

阳离子和阴离子通过静电吸引力结合形成的电中性化合物, 称为离子缔合物。许多金属阳离子和金属络阴离子以及某些酸根离子, 能形成疏水性的离子缔合物而被萃取。离子的体积越大, 电荷越少, 越容易形成疏水性的离子缔合物。

a. 金属阳离子的离子缔合物 水合金属阳离子与适当的络合剂作用, 形成没有或很少配位水分子的络阳离子, 然后与大体积的阴离子缔合, 形成疏水性的离子缔合物。例如, Cu^+ 与 2,9-二甲基-1,10-邻二氮菲的螯合物带正电荷, 能与氯离子生成可被氯仿萃取的离子缔合物。

b. 金属络阴离子或无机酸根的离子缔合物 许多金属离子能形成络阴离子(如 GaCl_4^-); 许多无机酸在水溶液中以阴离子形式存在(如 WO_4^{2-})。为了萃取这些离子, 可利用一种大分子量的有机阳离子和它们形成疏水性的离子缔合物。例如, 在 HCl 溶液中, $\text{Tl}(\text{III})$ 与 Cl^- 络合形成 TlCl_4^- , 加入以阳离子形式存在于溶液中的甲基紫, 即生成不带电荷的疏水性离子缔合物, 可被苯或甲苯等惰性溶剂萃取出来。

3. 溶剂化合物萃取体系

某些溶剂分子通过其配位原子与无机化合物中的金属离子相键合, 形成溶

剂化合物,从而可溶于该有机溶剂中。以这种形式进行萃取的体系,称为溶剂化合物萃取体系。例如用磷酸三丁酯萃取 FeCl_3 或 HFeCl_4 。杂多酸的萃取体系一般也属于溶剂化合物萃取体系。

4. 简单分子萃取体系

某些无机化合物,如 I_2 , Cl_2 , Br_2 , GeCl_4 , AsI_3 , SnI_4 和 OsO_4 等稳定的共价化合物,它们在水溶液中主要以分子形式存在,不带电荷。利用 CCl_4 , CHCl_3 和苯等惰性溶剂,可将它们萃取出来。

8.2.3 萃取条件的选择

不同的萃取体系,对萃取条件的要求不一样。下面介绍螯合物萃取体系,讨论选择萃取条件的原则。影响金属螯合物萃取的因素很多,这从螯合物的萃取平衡可以看出。设金属离子 M^{n+} 与螯合剂 HR 作用生成螯合物 MR_n 而被有机溶剂所萃取。如果 HR 易溶于有机相而难溶于水相,则萃取反应可用下式表示:



此反应的平衡常数称为萃取平衡常数 K_{ex} 。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MR}_n]_{\text{o}} \times [\text{H}^+]_{\text{w}}^n}{[\text{M}^{n+}]_{\text{w}} \times [\text{HR}]_{\text{o}}^n} \quad (8-8)$$

所以

$$D = \frac{[\text{MR}_n]_{\text{o}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{w}}} = \frac{K_{\text{ex}} \cdot [\text{HR}]_{\text{o}}^n}{[\text{H}^+]_{\text{w}}^n} \quad (8-9)$$

由式(8-9)可见,金属离子的分配比决定于 K_{ex} , 螯合剂浓度及溶液的酸度。实际工作中选择萃取条件时,主要考虑以下几点。

1. 螯合剂的选择

螯合剂与金属离子生成的螯合物越稳定,萃取效率就越高;螯合剂含疏水基团越多,亲水基团越少,萃取效率就越高。

2. 溶液的酸度

溶液的酸度越低,则 D 值越大,就越有利于萃取。但是,当溶液的酸度太低时,金属离子可能发生水解,或引起其他干扰反应,对萃取反而不利。因此,必须正确控制萃取时溶液的酸度。图 8-1 是用二苯硫脲萃取几种金属离子的萃取酸度曲线。可看出用二苯硫脲- CCl_4 萃取各种金属离子时,都要求在一定酸度条件下才能萃取完全。例如萃取 Zn^{2+} 时,适宜 pH 为 6.5~10,溶液的 pH 太低,难于生成螯合物;pH 太高,则形成 ZnO_2^{2-} ,这都将降低萃取效率。

3. 萃取溶剂的选择

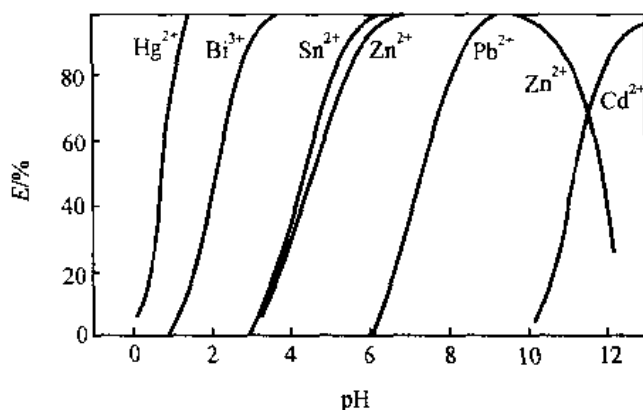


图 8-1 二苯硫脲- CCl_4 萃取几种金属离子的萃取酸度曲线

金属螯合物在溶剂中应有较大的溶解度。通常根据螯合物的结构,选择结构相似的溶剂。例如含烷基的螯合物可用卤代烷烃(如 CCl_4 , CHCl_3)作萃取溶剂;含芳香基的螯合物可用芳香烃(如苯、甲苯等)作萃取溶剂。此外,对螯合物萃取体系,一般采用惰性溶剂;萃取溶剂的密度与水溶液的密度差别要大,粘度要小;萃取溶剂最好无毒、无特殊气味、挥发性小。

4. 干扰离子的消除

a. 控制酸度 控制适当的酸度,有时可选择性地萃取一种离子,或连续萃取几种离子,使其与干扰离子分离。例如,在含有 Hg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 的溶液中,用二苯硫脲- CCl_4 萃取 Hg^{2+} ,若控制溶液的 pH 等于 1,则 Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 不被萃取;若要萃取 Pb^{2+} ,可先将溶液的 pH 调至 4~5,将 Bi^{3+} , Hg^{2+} 先除去,再将 pH 调至 9~10,将 Pb^{2+} 萃取出来(参看图 8-1)。

b. 使用掩蔽剂 当控制酸度不能消除干扰时,可采用掩蔽方法。例如用二苯硫脲- CCl_4 萃取 Ag^+ 时,若控制 pH 为 2,并加入 EDTA,则除了 Hg^{2+} , Au(III) 外,许多金属离子都不被萃取。

8.2.4 萃取分离技术

1. 萃取方式

在实验室中进行萃取分离主要有以下三种方式。

a. 单级萃取 又称间歇萃取法。通常用 60~125 mL 的梨形分液漏斗进行萃取,萃取一般在几分钟内可达到平衡,分析多采用这种方式。

b. 多级萃取 又称错流萃取。将水相固定,多次用新鲜的有机相进行萃取,可提高分离效果。

c. 连续萃取 使溶剂得到循环使用,用于待分离组分的分配比不高的情况。这种萃取方式常用于植物中有效成分的提取及中药成分的提取研究。

萃取所需的时间,决定于达到萃取平衡的速度。它受到两种速度的影响:一种是化学反应速度,即形成可被萃取的化合物的速度;另一种是扩散速度,即被萃取物质由一相转入另一相的速度。具体的萃取时间应通过实验确定,一般从30s到数分钟不等。

2. 分层

萃取后应让溶液静置一下,待其分层,然后将两相分开。分开两相时,不应使被测组分损失,也不要混入杂质或干扰组分。在两相的交界处,有时会出现一层乳浊液,其产生的原因可能是:因振荡过于激烈,使一相在另一相中高度分散,形成乳浊液;反应中形成某种微溶化合物,既不溶于水相,也不溶于有机相,以致在界面上出现沉淀,甚至形成乳浊液。一般来说,采用增大萃取剂用量、加入电解质、改变溶液酸度、振荡不过于激烈等措施,使相应的乳浊液消失。

3. 洗涤

在萃取分离时,当被测组分进入有机相时,其它干扰组分也可能进入有机相中。杂质被萃取的程度决定于其分配比。若杂质的分配比很小,可用洗涤的方法除去。洗涤液的基本组成与试液相同,但不含试样。将分出的有机相与洗涤液一起振荡,由于杂质的分配比小,容易转入水相,因而被洗去。但此时待测组分也会损失一些。在待测物质的分配比较大的前提下,一般洗涤1~2次不致于影响分析结果的准确度。

4. 反萃取

若进行萃取比色测定,则可将有机相直接进行光度测定。若萃取是用于分离,则通常将有机相用解脱液(反萃液)振荡使被萃物再转入水相,然后再用其他方法测定。反萃取用一定体积含氧酸或碱或其它试剂的水溶液,其酸度与原试液不同,其作用是降低被萃物的稳定性,破坏被萃物的疏水性。采用不同的反萃液,分别反萃有机相中不同待测组分,提高了萃取分离的选择性。

8.3 离子交换分离法

离子交换分离法是利用离子交换剂与溶液中的离子之间所发生的交换反应进行分离的方法。离子交换分离法是基于物质在固相与液相之间的分配。这种方法分离效率高,既能用于带相反电荷的离子之间的分离,还可用于带相同电荷或性质相近的离子之间的分离,同时还广泛地应用于微量组分的富集和高纯物质的制备等。这种方法的缺点是操作较麻烦,周期长。所以,分析化学中一般只用它来解决某些比较困难的分离问题。

8.3.1 离子交换剂的种类和性质

1. 离子交换剂的种类

离子交换剂的种类很多,主要分为无机离子交换剂和有机离子交换剂两大类。目前分析化学中应用较多的是有机离子交换剂。有机离子交换剂是一种高分子聚合物,又称离子交换树脂。离子交换树脂具有网状结构,在水、酸和碱中难溶,对有机溶剂、氧化剂、还原剂和其它化学试剂具有一定的稳定性。对热也较稳定。在离子交换树脂的网状结构的骨架上,有许多可以与溶液中的离子起交换作用的活性基团,例如 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NOH}$ 等。按性能可分为七类。

a. 阳离子交换树脂 这类树脂的活性交换基团为酸性,它的阳离子可被溶液中的阳离子所交换。根据活性基团的强弱,可分为强酸型和弱酸型两类。强酸型树脂含有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$),如国产#732树脂。弱酸型树脂含有羧基($-\text{COOH}$)基或酚羟基($-\text{OH}$),如国产#724树脂, RCOOH 。这类树脂以强酸型应用较广,在酸性、中性和碱性溶液中都能使用。弱酸性树脂对 H^+ 的亲合力大,在酸性溶液中不宜使用。对于 $\text{R}-\text{COOH}$ 和 $\text{R}-\text{OH}$ 树脂,要求溶液的pH分别不能小于4和9.5。但这类树脂容易用酸洗脱,选择性高,故常用于分离不同强度的有机碱。

b. 阴离子交换树脂 这类树脂的活性交换基团为碱性的,它的阴离子可被溶液中的其它阴离子交换。根据活性基团的强弱,可分为强碱型和弱碱型两类。强碱型树脂含季胺基 $[-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$,如国产#717树脂, $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$;弱碱型树脂含有伯胺基($-\text{NH}_2$)、仲胺基($=\text{NH}$)或叔胺基($\equiv\text{N}$)基团,如国产#701树脂, $\text{R}-\text{NH}_2$ 。这类树脂以强碱型树脂应用较广,在酸性、中性和碱性溶液中都能使用。弱碱性树脂对 OH^- 的亲合力大,在碱性溶液中不宜使用。

c. 螯合树脂 这类树脂含有特殊的活性基团,可与某些金属离子形成螯合物,在交换过程中能选择性地交换某些金属离子,所以对化学分离有重要意义。现已合成了许多类的螯合树脂,例如国产#401是属于氨基羧基 $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ 螯合树脂。利用这种方法同样可以制备含有某一金属离子的树脂来分离含有某些官能团的有机化合物。如含汞的树脂可分离含有巯基的化合物,例如胱氨酸、谷胱甘肽等。这类树脂的特点是选择性高;缺点是制备难度大,成本高,交换容量低。

d. 大孔树脂 这类树脂是在聚合时加入适当的致孔剂,使在网状固化和链节单元形成的过程中,填垫惰性分子,预先留下孔道,它们不参与反应,在骨架形成后提出致孔剂,留下永久孔道。它比一般树脂有更多、更大的孔道,因此表面积大,离子容易迁移扩散,富集速度快,耐氧化、耐磨、耐冷热变化具有较高的稳定性。

合成的大孔树脂在不需溶胀的情况下进行功能基反应而成为阳、阴离子交换树脂,例如国产 D202 钠型大孔阳离子交换树脂, D301 氯型大孔阴离子交换树脂。

合成的大孔树脂若不经功能基反应则成为大孔吸附树脂,它是不带离子交换基团的多孔性树脂骨架,它对许多有机物具有吸附作用,因而常用于有机化合物的分离。按其极性可分为非极性、中极性和极性三种。

e. 氧化还原树脂 这类树脂含可逆的氧化还原基团,可与溶液中离子发生电子转移,主要用于氧化还原而不引入杂质,提高产品纯度,除去溶液中溶解的氧气。例如,作为氧化剂,将二苯胂氧化为偶氮苯。

f. 萃淋树脂 也称萃取树脂,是一种含有液态萃取剂的树脂,是以苯乙烯-二乙烯苯为骨架的大孔结构和有机萃取剂的共聚物,兼有离子交换法和萃取法的优点。例如, TBP(磷酸三丁酯)萃淋树脂可用于分离工业废水中的 Cr(VI) , P507 萃淋树脂用于分离稀土元素, PMBP 萃淋树脂用于分离测定钙中的稀土元素。

g. 纤维交换剂 天然纤维素上的羟基进行酯化、磷酸化、羧基化后,可制成阳离子交换剂;经过胺化后制成阴离子交换剂。纤维交换剂是开放性的长链,表面积大、孔隙宽松、稳定性高、交换速度快、容易洗脱、分离能力强,主要用于提纯分离蛋白质、氨基酸、酶、激素等,也用于分离富集无机离子。例如用磷酸纤维素层析分离汞、镉、锌和铅。

2. 离子交换树脂的结构

离子交换树脂为具有网状结构的高聚物。例如常用的磺酸型阳离子交换树脂,是有苯乙烯与二乙烯苯的共聚物经磺化后制得的。在树脂的庞大结构中,碳链和苯环组成了树脂的骨架,它具有可伸缩性的网状结构,其上的磺酸基是活性基团。当这种树脂浸泡在水中时, $-\text{SO}_3\text{H}$ 中的 H^+ 与溶液中的阳离子进行交换,例如与钠离子的交换为: $\text{R}-\text{SO}_3\text{H} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{R}-\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}^+$

3. 交联度和交换容量

a. 交联度 交联度是离子交换树脂的重要性质之一。由上述磺酸型阳离子交换树脂的合成反应可以看出,结构中的长链是由若干个苯乙烯聚合而成。在长链之间,用二乙烯苯交联起来,形成网状结构。在这里,二乙烯苯是交联剂。树脂中所含二乙烯苯的质量百分率,就是该树脂的交联度。

树脂的交联度小,则对水的溶胀性能好,网眼大,交换反应速度快;但是各种体积大小的离子都容易进入树脂内部,所以交换的选择性差,而且树脂的机械强度也差。相反,树脂的交联度大,网眼小,交换的选择性高,机械强度高,但对水的溶胀性能差,且交换反应速度慢。树脂的交联度一般以 4%~14% 为宜。

b. 交换容量 交换容量是指每克干树脂所能交换的物质的量 (mmol), 它

决定于树脂网状结构内所含活性基团的数目。交换容量可用实验方法测得。一般树脂的交换容量为 $3 \sim 6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

8.3.2 离子交换树脂的亲合力

离子交换树脂对离子的亲合力,反映了离子在离子交换树脂上的交换能力。这种亲合力与水合离子的半径、电荷及离子的极化程度有关。水合离子的半径越小,电荷越高,离子的极化程度越大,其亲合力也越大。例如 Li^+ , Na^+ , K^+ 的水合离子的电荷数目相同,但它们水合离子半径依次减小,因此,树脂对它们的亲合力依次增强。实验表明,在常温下,较稀的溶液中,离子交换树脂对不同离子的亲合力有下列顺序。

1. 强酸型阳离子交换树脂

a. 不同价态的离子,电荷越高,亲合力越大。

例如: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}(\text{IV})$

b. 当离子价态相同时,亲合力随着水合离子半径减小而增大。

例如: $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Tl}^+$

c. 二价离子的亲合力顺序。

$\text{UO}_2^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$

d. 稀土元素的亲合力随原子序数增大而减小。这是由于镧系收缩现象所致。稀土金属离子的离子半径随其原子序数的增大而减小,但水合离子的半径却增大,故亲合力顺序为

$\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Lu}^{3+} > \text{Sc}^{3+}$

2. 弱酸型阳离子交换树脂

H^+ 的亲合力比其它阳离子大,但其他阳离子的亲合力与 1. 相似。

3. 强碱型阴离子交换树脂

常见阴离子的亲合力顺序为:

$\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{HCOO}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{Br}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{HSO}_4^- < \text{I}^- < \text{CrO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{柠檬酸根离子}$

4. 弱碱型阴离子交换树脂

常见阴离子的亲合力顺序为:

$\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{MoO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{AsO}_4^{3-} < \text{NO}_3^- < \text{酒石酸根离子} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{OH}^-$

以上所述仅是一般的情况。在温度较高、离子浓度较大及有络合剂存在的水溶液中,或在非水介质中,离子的亲合力顺序会发生改变。不同牌号的树脂对

各种离子的亲和力顺序有时也略有不同。

8.3.3 离子交换分离操作

1. 交换过程

将欲分离的试液缓慢注入交换柱内,并以一定的流速由上向下流经柱子进行交换,此时,上层树脂被交换,下层树脂未被交换,中层树脂则部分被交换,称为“交界层”。试液流经柱子时,交换了的树脂层越来越厚,而交界层逐渐下移,直到交界层达到柱的底部为止(图8-2)。如将试液继续加入交换柱中,则流出液中开始出现未被交换的离子,此时交换过程达到了“始漏点”,被交换到柱上的离子的量(mmol)称为该交换柱在此条件下的“始漏量”。超过始漏量,该种离子将从交换柱中流出。交换柱上树脂的克数乘以树脂的交换容量,为此交换柱的总交换容量。由于达到始漏点时,交换柱上还有交界层,即柱上还有未交换的树脂,因此总交换容量总大于始漏量。

选择工作条件时,总是希望树脂的利用率高,即希望树脂的始漏量大。一般地说,树脂的颗粒小、溶液流经交换柱的速度慢、温度高,则始漏量大。同量的树脂,装在细而长的交换柱比装在粗而短的交换柱中的始漏量大。但是,如果树脂的粒度太细,则流速太慢,影响分析速度。若试液中有几种离子同时存在,则亲和力大的离子先被交换到柱上,亲和力小的离子后被交换,因此混合离子通过交换柱后,每种离子依据亲和力大小的顺序分别集中在柱的某一区域内。

2. 洗脱过程

洗脱(淋洗)就是将交换到树脂上的离子,用洗脱剂(或淋洗剂)置换下来的过程,是交换过程的逆过程。例如某种阳离子被交换到柱上后,可用盐酸淋洗,由于溶液中 H^+ 浓度大,最上层的该阳离子被 H^+ 置换下来,流向柱子下层又与未交换的树脂进行交换,如此反复,使交换层向下推移。在洗脱过程中,开始的流出液中没有被交换上去的阳离子,随着盐酸的不断加入,流出液中该种离子的浓度逐渐增大。当大部分阳离子流出后,其浓度将逐渐减少至检查不到该离子。以流出液中该离子浓度为纵坐标,洗脱液体积为横坐标作图,可得到如图8-3所示的洗脱曲线(淋洗曲线)。根据洗脱曲线,截取 $V_1 \sim V_2$ 这一段的流出液,从中测定该种离子的含量。

如果有几种离子同时交换在柱上,洗脱过程也就是分离过程。亲和力大的

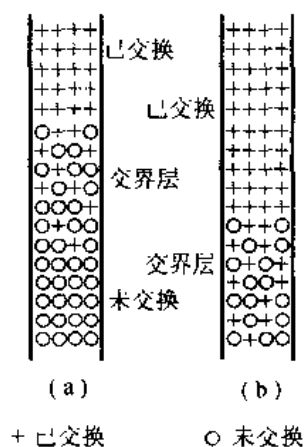


图8-2 交换过程

离子向下移动的速度慢,亲和力小的离子向下移动的速度快。因此可以将它们逐个洗脱下来。亲和力最小的离子最先被洗脱下来,亲和力最大的离子最后被洗脱下来。

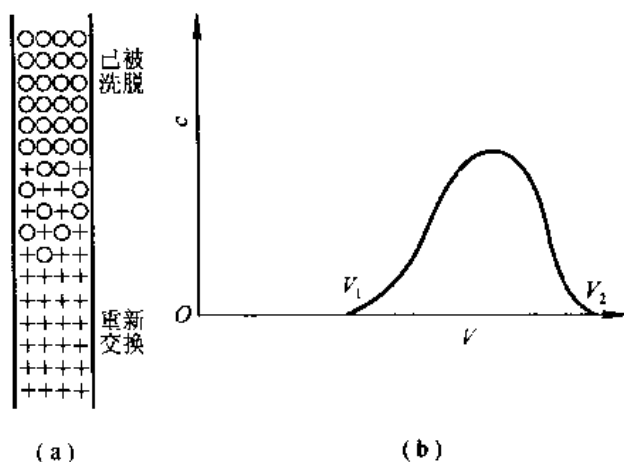


图 8-3 洗脱过程和洗脱曲线

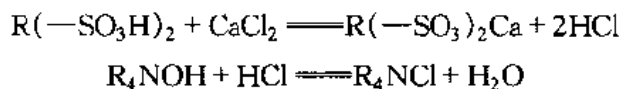
3. 树脂再生

将树脂恢复到交换前的形式,这个过程称为树脂再生。有时洗脱过程就是再生过程。一般阳离子交换树脂可用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸处理,将其转化为 H^+ 型;阴离子交换树脂可用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠处理,将其转化成 OH^- 型备用。

8.3.4 离子交换分离法的应用

1. 水的净化

将强酸型阳离子交换树脂处理成 H^+ 型,强碱型阴离子交换树脂处理成 OH^- 型,将待净化的水依次通过两柱,即可得到所谓“去离子水”,这是将阳、阴离子交换树脂柱串联起来使用,称为复柱法。若要求水的纯度更高,可再串联一个混合柱(阳、阴离子交换树脂按交换容量 1:1 混合装柱),它相当于将阳、阴离子交换树脂柱多级串联起来使用,称为混合柱法。复柱法的缺点是柱上交换产物会发生逆反应,得到的水的纯度不高;混合柱法消除了逆反应,但树脂再生复杂。如以 CaCl_2 代表水中的杂质,则水的净化过程可简单地用下式表示:



2. 微量组分的富集

离子交换树脂是富集微量组分的有效方法。例如,矿石中痕量铂、钯的测定,可将矿石溶解后加入较浓的 HCl ,使 $\text{Pt}(\text{IV})$, $\text{Pd}(\text{II})$ 转化为 PtCl_6^{2-} 或 PdCl_4^{2-}

阴离子,再将试液通过装有 Cl^- 强碱性阴离子交换树脂的微型交换柱,使 PtCl_6^{2-} 或 PdCl_4^{2-} 被吸着于交换树脂上。取出树脂,高温灰化。再用王水浸取残渣,定容后用分光光度法测定 Pt(IV) , Pd(II) 。

3. 阴阳离子的分离

用离子交换法分离阴阳离子相当简单。这种方法常用于分离某些干扰元素。例如,用重量法测定硫酸根,当有大量 Fe^{3+} 存在时,由于产生严重的共沉淀现象,而影响测定。如将试液的稀酸溶液通过阳离子交换树脂,则 Fe^{3+} 被树脂吸附, HSO_4^- 进入流出液,从而消除 Fe^{3+} 的干扰。在钢铁分析中,多采用活性氧化铝从酸性溶液中选择性地交换吸附 HSO_4^- ,使其与大量合金元素相分离,然后用重量法测定。

4. 相同电荷离子的分离

如果有几种性质相近且带有相同电荷的离子同时被交换在树脂上,可选择合适的洗脱剂将它们逐一洗脱并分离,这种方法称为离子交换色谱分离法。用这种方法可以分离性质相似的元素。例如, Li^+ , Na^+ , K^+ 的分离。将含有 Li^+ , Na^+ , K^+ 的混合溶液通过强酸型阳离子交换树脂柱,三种离子都被树脂吸附。然后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 淋洗,三种离子都被洗脱。根据树脂对这三种离子亲和力的不同, Li^+ 先被洗脱,然后是 Na^+ ,最后是 K^+ ,淋洗曲线见图 8-4。将洗脱下来的 Li^+ , Na^+ , K^+ 分别用容器收集后进行测定。

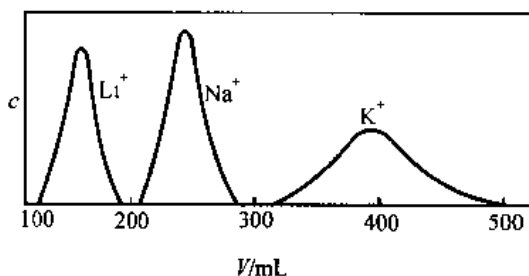


图 8-4 Li^+ , Na^+ , K^+ 的洗脱曲线

8.4 液相色谱分离法

色谱法又称层析法或色层法,这类分离方法的分离效率高,能将各种性质极相似的组分彼此分离。这是一种物理化学分离方法,利用各组分的物理化学性质的差异,而使各组分不同程度地分配在两相中。一相是固定相,另一相是流动相。由于各组分受到两相的作用力不同,从而使各组分以不同的速度移动,达到

分离的目的。根据流动相的状态,色谱法又可分为液相色谱法和气相色谱法。这里只简单介绍属于经典的液相色谱法的纸上色谱分离法、薄层色谱分离法和萃取色谱分离法。

8.4.1 纸上色谱分离法

1. 方法原理

纸上色谱分离法是根据不同物质在两相间的分配比不同而进行分离的。其简单装置如图 8-5 所示。纸上色谱分离法用滤纸作载体,将待分离的试液用毛细管滴在滤纸的原点位置上,利用纸上吸着的水分(一般的纸吸着约等于自身质量 20% 的水分)作固定相,另取一有机溶剂作流动相(展开剂)。由于毛细管作用,流动相自下而上地不断上升。流动相上升时,与滤纸上的固定相相遇,这时被分离组分就在两相间一次又一次地分配(相当于一次又一次的萃取)。分配比大的组分上升得快,分配比小的组分上升得慢,从而将它们逐个分开。经一定时间后,取出滤纸,喷上显色剂显斑,即可以得到如图 8-6 所示的色谱图。纸上色谱分离法属于萃取色谱分离法。

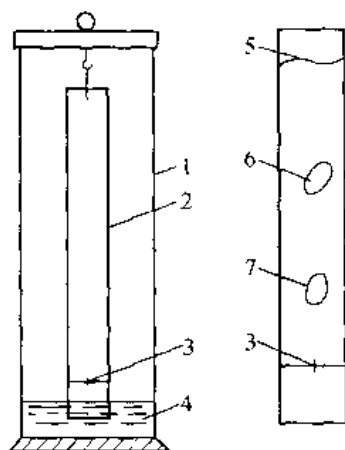


图 8-5 纸上色谱分离法

1. 层析筒 2. 滤纸 3. 原点 4. 展开剂
5. 前沿 6, 7. 斑点



图 8-6 比移值的计算

2. 比移值

通常用比移值(R_f)来衡量各组分的分离情况。根据图 8-6 得到:

$$R_f = a/b$$

a 为斑点中心到原点的距离(cm), b 为溶剂前沿到原点的距离(cm)。 R_f 值最大

等于1,即该组分随溶剂一起上升,也就是分配比 D 值非常大; R_f 值最小等于0,即该组分基本上留在原点不动,也就是分配比 D 值非常小。原则上讲,只要两组分的 R_f 值有点差别,就能将它们分开。 R_f 值相差越大,分离效果越好。

3. 应用

矿石中铌、钽的分离和测定。

试样用 $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HNO}_3$ 分解后,使 Nb(V) 和 Ta(V) 以 NbF_7^{2-} 和 TaF_7^{2-} 的形式存在。将试液蒸发至 $1\sim 2\text{ mL}$,按图 8-7(a)所示的形式均匀地涂布在色谱滤纸的原线上。干燥后,将纸卷成筒状[如图 8-7(b)],放入层析筒中。用 $6:1$ 丁酮- HF 作流动相,进行色谱分离。经约两小时左右,取出滤纸。干燥后,先用 NH_3 熏一熏,以中和纸上的酸。再喷上 2% 的单宁溶液显斑,即可得到如图 8-7(c)所示的色谱图。剪下铌、钽色带,分别放入瓷坩埚中,灼烧后称重,即可测得 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 的含量;或者继用溶剂浸取残渣后,进行光度测定。

纸上色谱分离法在有机物的分析中应用很广泛。如氨基酸的分离,甘氨酸、丙氨酸和谷氨酸混合物在正丁醇:冰醋酸:水 = $4:1:2$ 的展开剂中能很好地分离。还有糖类的分离,如葡萄糖、麦芽糖和木糖,经正丁醇:冰醋酸:水 = $4:1:5$ 展开,风干后用硝酸银氨溶液喷洒,即出现 Ag 的褐色斑点。由 R_f 值可判断是哪种糖。葡萄糖的 R_f 为 0.16,麦芽糖的 R_f 为 0.11,木糖的 R_f 是 0.28。

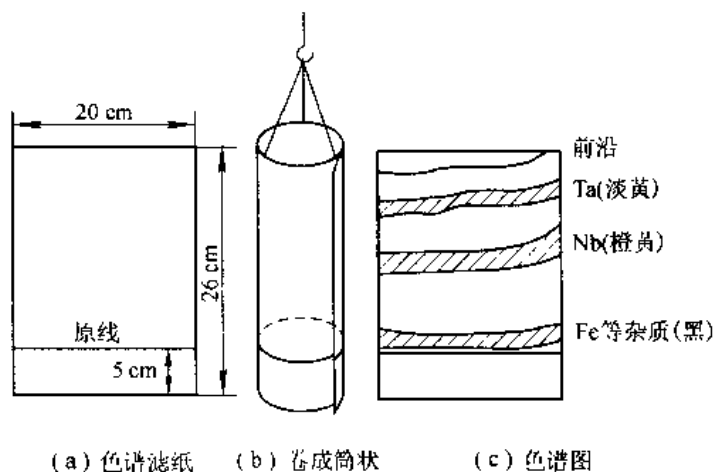


图 8-7 铌、钽的分离

8.4.2 薄层色谱分离法

1. 方法原理

薄层色谱分离法是将固定相吸附剂(例如硅胶、活性氧化铝、纤维素等)均匀

地涂在玻璃板上制成薄层板,把试液点在薄层板的一端距边缘一定距离处,然后将薄层板放入盛有展开剂的容器中,使点有试样的一端浸入展开剂,由于薄层的毛细管作用,展开剂沿着吸附剂薄层上升,遇到试样时,试样就溶解在展开剂中并随展开剂上升。在此过程中,试样中的各组分在固定相和流动相之间不断地发生溶解、吸附、再溶解、再吸附的分配过程。易被吸附的物质移动得慢些,较难吸附的物质移动得快些。经过一段时间后,不同物质上升的距离不一样而形成相互分开的斑点从而达到分离。展开时间一般为几分钟至几十分钟。试样各组分分离情况也用比移值 R_f 来衡量。

吸附剂和展开剂的一般选择原则是:非极性组分的分离,选用活性强的吸附剂,用非极性展开剂;极性组分的分离,选用活性弱的吸附剂,用极性展开剂。实际工作中要经过多次实验来确定。

2. 展开及定量方法

从展开槽中取出薄层板,用铅笔标记溶剂前沿位置,并设法确定各种被分离组分的位置。若被分离组分是有色组分则最简单;若是无色组分,则喷洒一种试剂使各种被分离组分显色;若被分离组分能与荧光指示剂发生荧光,则可在紫外光下观察,以确定其位置。

在薄层板上的待测组分,可通过测定斑点面积的大小和比较其颜色的深浅,与在同样条件下标准物质的斑点面积和颜色相对照,进行半定量分析。或将吸附剂上的斑点刮下,用适当溶剂将其溶解,再用适当方法测定其含量。此法结果较准确,但操作繁琐。还可采用光度计或荧光计直接测定斑点的吸光度或荧光强度,以确定待测物质的含量。

3. 应用

薄层色谱分离法广泛应用于有机物的分析,近年来在环境监测分析中应用最多,在无机物的分离中应用较少。如用硅胶 G(含煅石膏作粘合剂)薄层和适当展开剂分离各种有机磷农药。用硅胶 G 薄层,以丙酮-氯仿(6:94)为展开剂,分离和测定食品中黄曲霉 B_1 等致癌物质。

8.4.3 反相分配色谱分离法

1. 方法原理

用有机相作固定相,水相为流动相的萃取色谱分离法称为反相分配色谱分离法或反相萃取色谱分离法。反相分配色谱分离法通常在柱上进行,用一种惰性的、不与待分离的组分发生作用的载体(如聚四氟乙烯粉、泡沫塑料或硅烷化硅胶等)将有机萃取剂牢固地吸着作为固定相。将负载有固定相的载体装入柱中,把试液引入色谱柱时,各组分先集中在柱上层浓缩。当加入洗脱剂时,各组分就在两相之间进行萃取-反萃取-萃取多次重复的分配过程,特别是用含有

络合剂的洗脱液,会使一些组分容易被反萃而实现分离。反相分配色谱分离法将液-液萃取的高选择性与色谱过程的高效性结合在一起,大大提高了分离效果,被广泛应用于无机分析中。

2. 操作方法及应用

将有机萃取剂溶于挥发性溶剂中配成适当浓度的溶液,把载体浸渍在此溶液中,搅拌或振荡一段时间后,让溶剂挥发制成固定相。装柱后,用水流过色谱柱使固定相和流动相达到平衡。将试液调至萃取所需要的最佳条件,并控制一定的流速流经色谱柱;用同样的流速及与试液相似的水溶液洗涤柱床。控制一定的流速、温度,根据待分离组分的性质选择不同的洗脱液淋洗,使各组分分离。例如用三正辛胺-纤维素色谱柱,分别用 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸, $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸为洗脱液,可以将 Th(IV) , Zr(IV) 和 UO_2^{2+} 很好地分离。见图 8-8。

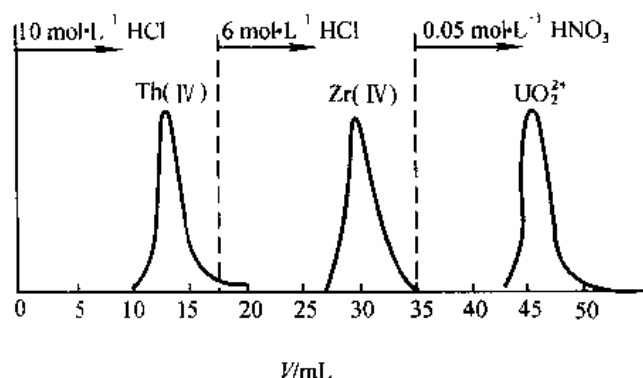


图 8-8 Th(IV) , Zr(IV) 和 UO_2^{2+} 混合物的反相分配色谱分离

8.5 气浮分离法

8.5.1 方法原理

采用某种方式,通入水中大量微小气泡,在一定条件下使呈表面活性的待分离物质吸附或粘附于上升的气泡表面而浮升到液面,从而使某组分得以分离的方法,称气浮分离法或气泡吸附分离法。过去曾称为浮选分离或泡沫浮选分离。这是分离和富集痕量物质的一种有效方法。

气浮分离法的机理比较复杂,一般认为主要是由于表面活性剂在水溶液中易被吸附到气泡的气-液界面上。表面活性剂极性的一端向着水相,非极性的一端向着气相(如图 8-9),往含有待分离的离子、分子的水溶液中,加入表面活性剂时,表面活性剂的极性端与水相中的离子或其极性分子通过物理(如静电引

力)或化学(如络合反应)作用连结在一起。当通入气泡时,表面活性剂就将这些物质连在一起定向排列在气-液界面,被气泡带到液面,形成泡沫层,从而达到分离的目的。

8.5.2 气浮分离法的类型

1. 离子气浮分离法

在含有待分离离子(或络离子)的溶液中,加入带相反电荷的某种表面活性剂,使之形成疏水性物质。通入气泡流,表面活性剂就在气-液界面上定向排列。同时表面活性剂极性的一端与待分离的离子连结在一起而被气泡带至液面。例如,河水中的 Cr(VI) 以 CrO_4^{2-} 形式存在,加入阳离子表面活性剂,如氯化十六烷基三甲基铵,即可将其气浮富集到液面上。

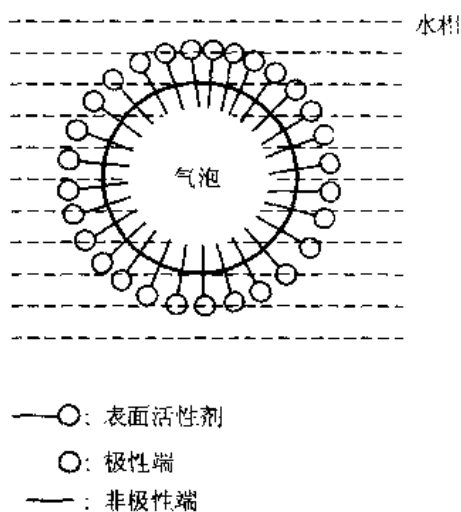


图 8-9 气浮分离法原理

2. 沉淀气浮分离法

在含有待分离离子的溶液中,加入一种沉淀剂(无机或有机沉淀剂)使之生成沉淀,再加入表面活性剂并通入氮气或空气,使表面活性剂与沉淀一起被气泡带至液面。例如将氢氧化物沉淀进行气浮,因为氢氧化物多为带电荷的胶体沉淀(在不同 pH 下带正电荷或负电荷),此时加入带相反电荷的表面活性剂,即可将其气浮分离。如果待分离离子的浓度较小,可以有目的地加入一种载体元素,如 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 等离子,然后加入沉淀剂使之生成沉淀,并将这些痕量待分离组分吸附,再加入带相反电荷的表面活性剂进行气浮分离,称为沉淀气浮或共沉淀气浮分离法。

常用的无机沉淀剂是氢氧化钠或硫化钠,待分离的离子与沉淀剂生成氢氧化物或硫化物沉淀。有机沉淀剂则有二苯硫脲、安息香肟、 α -亚硝基 β -萘酚等。有机沉淀剂的选择性比无机沉淀剂好。

例如,用沉淀气浮分离法富集环境水样中质量浓度为 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的重金属时,将水样调至一定 pH,以氢氧化铝(沉淀表面带正电荷)吸附重金属,加入阴离子表面活性剂油酸钠进行气浮。又如,在 pH 3.5~5 时,用氢氧化铁(III)胶体吸附水样中的痕量 MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} 等。由于在此 pH 下,氢氧化铁胶体带正电荷,故加入阴离子表面活性剂如油酸钠或十二烷基硫酸钠进行气浮。

3. 溶剂气浮分离法

在水溶液上覆盖一层与水不相混溶的有机溶剂,当采取某种方式使水中产

生大量微小气泡后,已呈表面活性的待分离组分就会被吸附和粘附在这些正在上升的气泡表面。溶入有机相或悬浮于两相界面形成第三相,从而达到分离溶液中某种组分的目的。这种方法被称为溶剂气浮分离法。溶剂气浮吸光光度法则是将气浮分离与光度法结合起来,具有很高的灵敏度和选择性,已成为痕量贵金属分离、富集及测定的一种有效方法,它是利用贵金属络阴离子与碱性染料阳离子形成的缔合物所具有的气浮性能。例如 $\text{Au(III)}-\text{I}^-$ -亚甲基蓝体系测定铜中痕量金等。

8.5.3 影响气浮分离效率的主要因素

a. 溶液的酸度 以氢氧化铁的沉淀气浮法为例, Fe(OH)_3 胶体沉淀在不同 pH 下带不同电荷。pH 小于 9.5 时带正电荷;pH 大于 9.5 时带负电荷。因此在 pH 小于 9.5 时进行气浮分离应该用阴离子表面活性剂,如油酸钠等;pH 大于 9.5 时则用阳离子表面活性剂,如长碳链的季铵盐等。

表 8-2 气浮分离法的应用示例

分离的离子	气浮法类型	气 浮 条 件	应 用
U(VI)	离子气浮	偶氮胂Ⅲ + 氯化十四烷基二甲基苄基铵 pH~3.5	海水中铀的测定
Cr(VI)	离子气浮	二苯卡巴肼 + 十二烷基硫酸钠 pH~1	水中铬的测定
Pd(Ⅱ), Pt(Ⅳ), Rb(Ⅲ), Ir(Ⅳ)	离子气浮	NaSCN + 溴化十六烷基三甲基铵 HCl 介质	贵金属的分离富集
Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}	沉淀气浮	Al(OH)_3 + 油酸钠 pH~7	富集水中痕量($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)重金属离子
Co^{2+}	沉淀气浮	Fe(OH)_3 , pH9~11 阳离子表面活性剂	水中钴的富集
Ag^+	沉淀气浮	银试剂 + 十二烷基磺酸钠(SDS) $0.1 - 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$	高纯铜中分离富集银
Mo(VI)	沉淀气浮	Fe(OH)_3 , SDS, pH~4	海水中钼的测定
Fe^{2+}	溶剂气浮	3-(2-吡啶)-5,6-二苯基-1,2,4-三吡嗪, SDS, 异戊醇 pH3~3.2	富集水中铁
Si(Ⅳ)	溶剂气浮	加钼酸铵形成硅钼杂多酸,加结晶紫乙酸丙酯, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$	硅的富集与光度测定

b. 表面活性剂浓度 表面活性剂浓度对气浮分离的影响有时是很大的。对离子气浮法和沉淀气浮分离法表面活性剂浓度不宜超过临界胶束浓度, 过量的表面活性剂会形成胶束使沉淀溶解。

c. 离子强度 溶液的离子强度对气浮分离影响较大, 离子强度大, 对气浮分离不利。

d. 形成络合物或沉淀的性质 对离子气浮和溶剂气浮来说, 都是由离子(或络离子)与表面活性剂形成离子缔合物。沉淀气浮则是由离子与沉淀剂形成沉淀(有机沉淀剂则形成螯合物)。因此, 这些络合物、螯合物以及离子缔合物的稳定性(或沉淀溶解度)与分离效率都有直接关系。

e. 其他因素 一般要求气泡直径在 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 之间, 气泡流速为 $1 \sim 2 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜。气体通常用氮气或空气。通气时间因方法而不同。沉淀气浮法时间较短, 几十秒或几分钟即可; 离子气浮分离法一般需几分钟至几十分钟; 溶剂气浮分离法所需时间略长些。

f. 应用 气浮分离法富集速度快, 比沉淀或共沉淀分离快得多, 富集倍数大, 操作简便。因此近十年来已广泛用于环境治理、痕量组分的富集等。沉淀气浮分离法已成功地用于给水净化和工业规模的废水处理等。离子气浮分离法和溶剂气浮分离法目前在分析化学上应用较多。如用于环境监测中富集痕量组分、贵金属的分离富集等。一些气浮分离法的应用示例见表 8-2。

8.6 一些新的分离和富集方法简介

8.6.1 固相微萃取分离法

1. 方法原理

固相微萃取分离法是 20 世纪 90 年代初发展起来的试样预分离富集方法, 它集试样预处理和进样于一体, 将试样纯化、富集后, 可与各种分析方法相结合特别适用于有机物的分析测定。固相微萃取分离法属于非溶剂型萃取法。其中直接固相微萃取分离法是将涂有高分子于固相液膜的石英纤维直接插入试样溶液或气样中, 对待分离物质进行萃取, 经过一定时间在固相涂层和水溶液两相中达到分配平衡, 即可取出进行色谱分析。顶空固相微萃取分离法是将涂有高分子固相液膜的石英纤维停放在试样溶液上方进行顶空萃取, 这是三相萃取体系, 要达到固相、气相和液相的分配平衡, 由于纤维不与试样基体接触, 避免了基体干扰, 提高了分析速度。

固相微萃取分离法的装置见图 8-10。石英纤维表面涂有高分子固相液

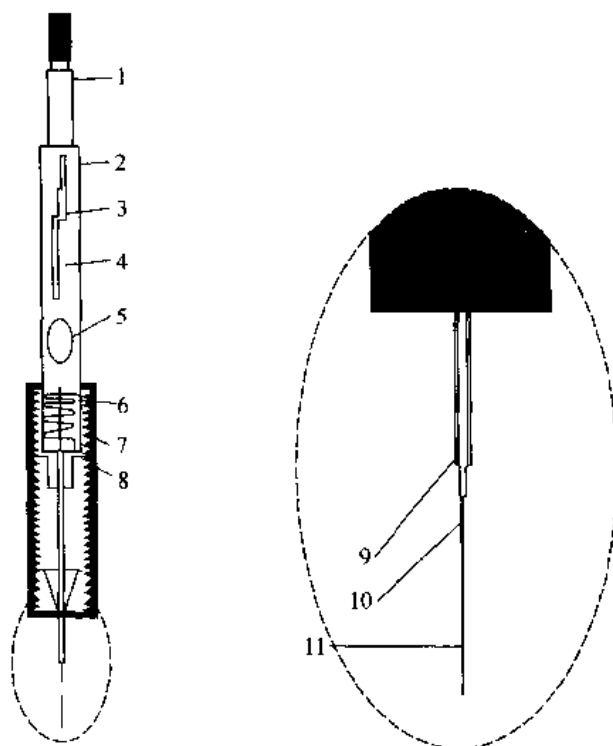


图 8-10 固相微萃取装置图

1. 压杆 2. 筒体 3. 压杆卡持螺钉 4. Z形槽 5. 筒体视窗 6. 调节针头长度的定位器 7. 拉伸弹簧 8. 密封隔膜 9. 注射针管 10. 纤维联结管 11. 熔融石英纤维

膜,对有机物具有吸附和富集作用;定位器用于精确调节不锈钢针套伸出的位置;压杆卡持螺钉可通过Z形槽使不锈钢针套内石英纤维伸出或收入;不锈钢注射针管对石英纤维起保护作用,以免石英纤维在穿过密封隔膜时受到损失。此法简单,操作方便,已实现自动控制,而且特别适用于现场分析。

2. 影响因素

a. 液膜厚度及其性质的影响 石英纤维表面的固相液膜厚度对于分析物的固相吸附量和平衡时间都有影响。液膜越厚,固相吸附量越大,有利于提高方法灵敏度;但由于被分离物质进入固相液膜是扩散过程,液膜越厚,所需达到平衡的时间越长。

石英纤维表面的固相涂层的性质对分析灵敏度影响也很大。根据相似相溶原理,非极性固相涂层(如聚二甲基硅氧烷)有利于对非极性或极性小的有机物的分离;极性固相涂层(如聚丙烯酸酯)对极性有机物的分离效果较好。

b. 搅拌效率的影响 搅拌效率是影响分离萃取速度的重要因素。在理想搅拌状态下,平衡时间主要由分析物在固相中的扩散速度决定。在不搅拌或搅拌不足情况下,被分离物质在液相扩散速度较慢,更主要的是固相表面附有一层

静止水膜,难以破坏,被分离物质通过该水膜进入固相的速度很慢,使得萃取时间很长。

c. 温度的影响 温度升高,被分析物扩散系数增大,扩散速度随之增大,同时升温加强了对流过程,因此升温有利缩短平衡时间,加快分析速度。对于土壤、沙石、污泥等固体和半干态试样,加热有助于被分离物质脱离复杂的基体,进入气相。但是,升温会使被分离物质的分配系数减小,在固相的吸附量减少。所以在使用此方法时应寻找最佳工作温度。

d. 盐的作用和溶液酸度的影响 由于被分离物质在固相和液相之间的分配系数受基体性质的影响,当基体变化时,分配系数也会改变。在水溶液中加入 NaCl , Na_2SO_4 等可增强水溶液的离子强度,减小被分离有机物的溶解度,使分配系数增大,提高分析灵敏度。控制溶液的酸度也可改变被分离物在水中的溶解度。例如,采用固相微萃取分离法分离脂肪酸时需要控制溶液较小的 pH 使溶液中的脂肪酸主要以分子形式存在,以降低溶解度,增大分配系数,提高分离萃取效率。

3. 应用

固相微萃取分离法可用于环境污染物、农药、食品饮料及生物物质的分离与富集的分析。例如,有机污染物苯及其同系物、多环芳烃、硝基苯、氯代烷烃、多氯联苯、有机磷和有机氯农药的分离。饮用水中挥发性有机物,食品中的香料、添加剂和填充剂等的分离。生物体内的有机汞、空气中昆虫信息素、植物体内的单萜以及生物聚合体的分离和富集等。

8.6.2 超临界流体萃取分离法

1. 基本原理

超临界流体萃取分离法是利用超临界流体作萃取剂在两相之间进行的一种萃取方法。超临界流体是介于气液之间的一种既非气态又非液态的物态,它只能在物质的温度和压力超过临界点时才能存在。超临界流体的密度较大,与液体相仿,所以它与溶质分子的作用力很强,像大多数液体一样,很容易溶解其他物质。另一方面,它的粘度较小,接近于气体,所以传质速率很高;加上表面张力小,容易渗透固体颗粒,并保持较大的流速,可使萃取过程在高效、快速又经济的条件下完成。超临界流体萃取中萃取剂的选择随萃取对象的不同而改变,通常用二氧化碳作超临界流体萃取剂分离萃取低极性和非极性的化合物;用氨或氧化亚氮作超临界流体萃取剂分离萃取极性较大的化合物。

超临界流体萃取分离法的流程如图 8-11 所示。

a. 超临界流体发生源 由萃取剂贮槽、高压泵及其他附属装置组成。其功能是将萃取剂由常温常压态转化为超临界流体。

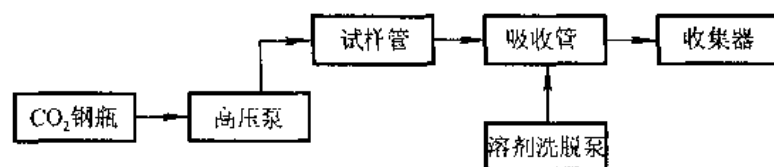


图 8-11 超临界流体萃取分离流程图

b. 超临界流体萃取部分 由试样萃取管及附属装置组成。处于超临界态的萃取剂在这里将被萃取的溶质从试样基体中溶解出来,随着流体的流动,使含被萃取溶质的流体与试样基体分开。

c. 溶质减压吸附分离部分 由喷口及吸收管组成。萃取出来的溶质及流体,必须由超临界态经喷口减压降温转化为常温常压态,此时流体挥发逸出,而溶质吸附在吸收管内多孔填料表面。用合适溶剂淋洗吸收管就可把溶质洗脱收集备用。

超临界流体萃取分离的操作方式分为动态、静态、循环萃取三种。动态法是超临界流体萃取剂一次直接通过试样萃取管,使被分离的组分直接从试样中分离出来进入吸收管的方法。它简单、方便、快速,特别适用于萃取那些在超临界流体萃取剂中溶解度大的物质,且试样基体又很容易被超临界流体渗透的场合。静态法是将萃取的试样“浸泡”在超临界流体内,经过一定时间后再把含被萃取溶质的萃取剂流体输入吸收管。静态法适合于萃取与试样基体较难分离或在萃取剂流体中溶解度不大的物质,也适合于试样基体较为致密、超临界流体不易渗透的场合。循环法是动态法和静态法的结合,它首先将萃取剂流体充满试样萃取管,然后用循环泵使萃取管内的流体反复多次经过管内的试样,最后输入吸收管。它比静态法效率高,同时克服了动态法的缺点,适合于动态法不宜萃取的试样和场合。

2. 影响因素

a. 压力的影响 压力的改变会使超临界流体对物质的溶解能力发生很大的改变。利用这种特性,只需改变萃取剂流体的压力,就可把试样中的不同组分按它们在流体中溶解度的大小不同,先后萃取分离出来。在低压下溶解度大的物质先被萃取,随着压力增加,难溶物质也逐渐与基体分离。

b. 温度的影响

萃取温度 温度的变化也会改变超临界流体萃取的能力,它体现在影响萃取剂的密度和溶质的蒸气压两个因素。在低温区(仍在临界温度以上),温度升高降低流体密度,而溶质蒸气压增加不多,因此萃取剂的溶解能力降低,升温可以使溶质从流体萃取剂中析出;温度进一步升高到高温区时,虽然萃取剂密度进一步降低,但溶质的蒸气压迅速增加起了主要作用,因而挥发度提高,萃取率反

而增大。

吸收管和收集器的温度 吸收管和收集器的温度也会影响到回收率,因为萃取出的溶质溶解或吸附在吸收管内,会放出吸附或溶解热,降低温度有利于提高收集率。有时在吸收管后附加一个冷阱可提高回收率。

c. 萃取时间 萃取的时间取决于两个因素:被萃取物质在流体中的溶解度,溶解度越大,萃取效率越高,速度也越快;被萃取物质在基体中的传质速率,速率越大,萃取越完全,效率也越高。

d. 其它溶剂的影响 在超临界流体中加入少量其他溶剂可改变它对溶质的溶解能力。通常加入量不超过10%,而且以极性溶剂如甲醇、异丙醇等居多。加入少量的其他溶剂可使超临界萃取技术的适用范围扩大到极性较大的化合物。

3. 应用

超临界流体萃取分离法具有高效、快速、后处理简单等特点,它特别适合于处理烃类及非极性脂溶化合物,如醚、酯、酮等。此法既有从原料中提取和纯化少量有效成分的功能,又能从粗制品中除去少量杂质,达到深度纯化的效果。

超临界流体萃取分离法被广泛地用于从各种香料、草本植物、中草药中提取有效成分,如啤酒中常用的酒花中的苦味素,从椰子、花生、大豆及葵花籽中提取植物油等。它也用于除去少量杂质或有害成分,如从咖啡豆中除去对人体有害的兴奋剂——咖啡因,用二氧化碳作超临界流体,在70~90℃,16~27MPa压力下,可将绿咖啡豆中咖啡因的质量分数从0.7%~3%降至0.02%,而使咖啡豆的其他成分保持不变。它被用于活化或再生各种吸附剂,如活性炭、分子筛等。它还被应用于环境污染物的分离富集中,例如用该法萃取土壤、沉积物、大气颗粒物等试样中的多环芳烃、多氯联苯、农药、蒽醌、石油烃类、有机胺以及酚类等。

超临界流体萃取的另一个特点是它能与其他仪器分析方法联用,从而避免了试样转移时的损失,减少了各种人为的偶然误差,提高了方法的精密度和灵敏度。例如,超临界流体萃取-气相色谱、超临界流体萃取-高效液相色谱等。

8.6.3 液膜萃取分离法

1. 基本原理

液膜萃取分离法吸取了液-液萃取的特点,又结合了透析过程中可以有效除去基体干扰的长处,具有高效、快速、简便、易于自动化等优点。液膜萃取分离法的基本原理是由浸透了与水互不相溶的有机溶剂的多孔聚四氟乙烯薄膜把水溶液分隔成两相-萃取相与被萃取相;其中与流动的试样水溶液系统相连的相为被萃取相,静止不动的相为萃取相。试样水溶液的离子流入被萃取相与其中加入的某些试剂形成中性分子(处于活化态)。这种中性分子通过扩散溶入吸附

在多孔聚四氟乙烯上的有机液膜中,再进一步扩散进入萃取相,一旦进入萃取相,中性分子受萃取相中化学条件的影响又分解为离子(处于非活化态)而无法再返回液膜中去。其结果使被萃取相中的物质——离子通过液膜进入萃取相中。图8-12表示水溶液中的酸根、胺基、金属离子在萃取过程中是如何从被萃取相中通过液膜进入萃取相的。当这些离子流入被萃取相与其中加入的对应试剂,即相应的 H^+ 、 OH^- 及配位体作用,分别形成相应的中性分子或络合物溶入有机液膜层,再进一步扩散进入萃取相。当它们进入萃取相时,受萃取相中化学条件的变化,即加入的酸、碱、络合物分解剂的作用,解离为原有的酸根离子、胺基离子、金属离子等,从而使它们不可逆地留在萃取相中。

2. 影响因素

在液膜萃取分离中,被分离的物质在流动相的水溶液中只有转化为活化态(即中性分子)才进入有机液膜,因此提高液膜萃取分离技术的选择性主要取决于如何提高被分离物由非活化态转化为活化态的能力,而不使干扰物质或其他不需要的物质变为活化态。为此:

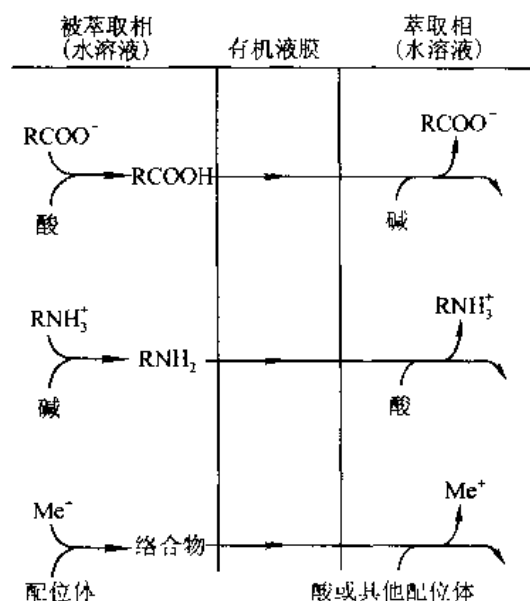


图 8-12 液膜萃取酸根、胺基及金属离子示意图

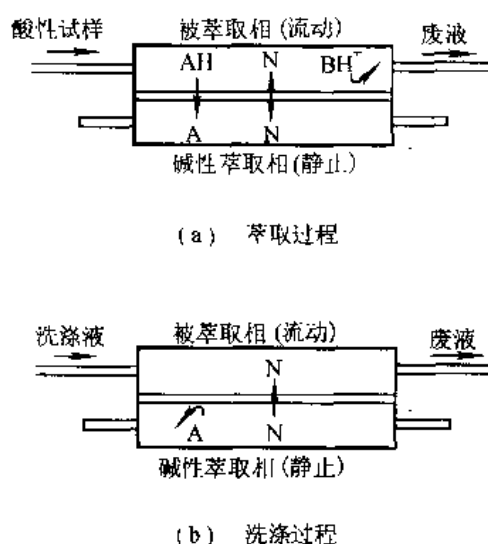


图 8-13 阴离子(A^-)、阳离子(BH^+)及中性分子(N)在液膜中分离的示意图

a. 改变被萃取相与萃取相的化学环境 如调节溶液的 pH 就可以把各种 pK 不同的物质有选择地萃取出来。图8-13表示一个含阳离子、阴离子及中性分子的水溶液体系。以萃取阴离子为例,只要把水溶液的 pH 调至酸性即可进行萃取。此时阴离子和氢离子结合成相应酸的分子,它和溶液中原有的中性

分子一起透过液膜进入萃取相,而阳离子则随水溶液流出(图 8-13a)。进入萃取相的酸分子若遇到碱性环境,则与周围的氢氧根离子作用又释放出阴离子。而中性分子因为自由来往于液膜两侧,随着洗涤过程进入清洗液(图 8-13b)。结果是水溶液中的阴离子从被萃取相中有选择地进入了萃取相,而阳离子与中性分子则被排除在外。同时,适当调节萃取相的 pH,也可以使进入萃取相的中性分子有的电离(失去活化态),有的仍保持分子状态(活化态),从而进一步提高了对萃取相中溶质的选择性。对阳离子而言,情形完全相同,只是条件相反。需要强调指出调节 pH 的目的在被萃取相和萃取相中是不同的,前者是为了使被萃取物质由非活性态转为活性态;而后者则相反,由活性态变为非活化态。

b. 改变聚四氟乙烯隔膜中有机液体极性的大小,从而提高对极性不同物质的萃取效率。由于有机液膜的极性的大小直接与被萃取物质在其中的分配系数有关,极性越接近,分配系数越大,因此处于活性态的被萃取物质也越容易扩散进入有机液膜。否则即使被萃取物质在水相中形成中性分子而处于活化态,由于极性差别很大,仍无法有效地进入有机液膜层,影响萃取效率。

3. 应用

液膜萃取分离法广泛用于环境试样的分离与富集。例如大气中微量有机胺的分离;水中铜和钴离子的分离;水体中酸性农药的分离测定等。

8.6.4 毛细管电泳分离法

1. 基本原理

电泳是荷电物质(离子)在电场中因受吸引或排斥而引起的差速运动,电泳分离是依据在电场中溶质不同的迁移速率。毛细管电泳分离法是在充有流动电解质的毛细管两端施加高电压,利用电位梯度及离子淌度的差别,实现流体中组分的电泳分离。对于给定的离子和介质,淌度是该离子的特征常数,是由该离子所受的电场力与其通过介质时所受的摩擦力的平衡所决定的。带电量大的物质具有的淌度高,而带电量小的物质淌度低。离子的迁移速度分别与电泳淌度和电场强度成正比。

图 8-14 是一个普通毛细管电泳系统的示意图。一根细内径弹性石英毛细管的两端置于电极槽内,毛细管和电极槽内充有相同组分和相同浓度的背景电解质溶液(缓冲溶液)。试样从毛细管的进样端导入,当毛细管两端加上一定的电压后,荷电物质便朝与其电荷极性相反的电极方向移动。由于试样组分间的淌度不同,它们的迁移速度不同,因而经过一定时间后,各组分将按其速度(或淌度)大小顺序,依次到达检测器被检出,得到按时间分布的电泳谱图。用谱峰的迁移时间或保留时间作定性分析,按其谱峰的高度或峰面积作定量分析。

毛细管电泳分离法中的一个基本的组成部分是电渗流(EOF),电渗流是毛

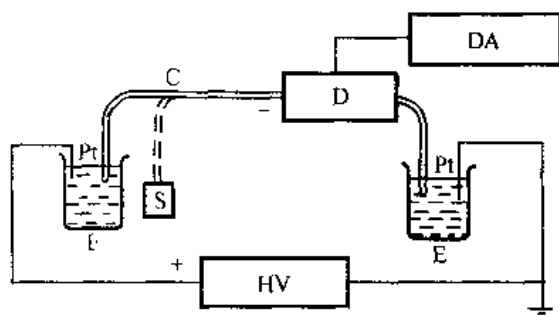


图 8-14 毛细管电泳基本仪器结构示意图

HV, 高压电源(0~30kV) C, 毛细管 E, 电极槽 Pt, 铂电极 D, 柱检测器
S, 试样 DA, 数据采集处理系统

细管壁表面电荷所引起的管内液体的整体流动,它通过对溶质的淌度叠加一个体相流速而影响溶质在毛细管内的停留时间。由于引起流动的推动力沿毛细管均匀地分布,不会在毛细管内形成压力差,所以流速到处接近相同,使电渗流具有平面流型的性质。电渗流可以使几乎所有的物种,不论其电荷性质如何,向同一方向运动。在一般情况下(带负电的毛细管表面),电渗流的方向是由正极到负极。由于电渗流可以比阴离子的淌度大一个数量级,它可将阴离子推向阴极。因此,阴离子、中性物质以及阳离子可以向同一方向“迁移”而在一次分析中得到电泳分离。其中,阳离子迁移与电渗流同向,故其迁移速度最快;中性物质也可以随电渗流迁移但彼此不能分离;而阴离子则因为其迁移与电渗流反向而迁移速度最慢(见图 8-15)。

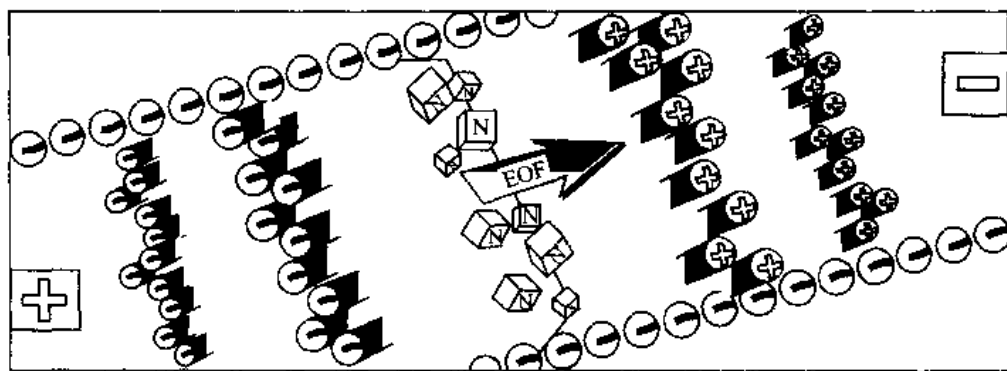


图 8-15 毛细管区带电泳中溶质的差速迁移与 EOF 的叠加

毛细管电泳分离法具有取样少(1~10 nL),分离效率高(柱效达 100 万理论塔板数),分离速度快(10~30 min),灵敏度高(检测限为 $10^{-15} \sim 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)等特点。

2. 操作方式及应用

根据操作方式的不同,毛细管电泳分离法包括毛细管区带电泳(CZE)、胶束电动色谱(MEKC)、毛细管凝胶电泳(CGE)、毛细管等电聚焦电泳(CIEF)和毛细管等速电泳(CITP)。在大多数情况下,可以通过改变缓冲溶液的组成来实现不同的操作方式。

a. 毛细管区带电泳(CZE) 依据溶液的淌度进行分离。其应用主要集中在生物学领域,包括氨基酸分析、多肽分析、离子分析、广泛的对映体分析及许多其它离子态物质的分析。例如,在蛋白质分析领域,毛细管区带电泳被用于进行蛋白质的纯度鉴定、变体筛选和构象研究。

b. 胶束电动色谱(MEKC) 是由电泳技术与色谱技术的交叉产生,分离机理是基于胶束与中性分子间的相互作用。对于带电的和不带电的物质以及广泛的具有亲水性或疏水性的物质,都可以用该方法进行分离。其应用范围包括氨基酸、核酸、维生素、药物、芳烃化合物和易爆性物质等。

c. 毛细管凝胶电泳(CGE) 它是基于分子尺寸,让溶质在合适的起“分子筛”作用的聚合物内进行电泳分离。毛细管凝胶电泳在分子生物学和蛋白质化学上有着十分广泛的应用,例如,寡聚核苷酸的纯化、反应基因疗法、DNA 测序、原蛋白和 SDS 结合蛋白的分离等。

d. 毛细管等电聚焦电泳(CIEF) 是依据 pI (等电点)进行多肽或蛋白质分离的“高分辨”电泳技术。它被成功地用于测定蛋白质等电点,分离异构体,分离用其它方法难于分离的蛋白质,例如免疫球蛋白和血红蛋白,以及分析稀的生物溶液等。

e. 毛细管等速电泳(CITP) 是“移动界面”的电泳技术,用两种缓冲体系造成使所有被分离的区带等速迁移的状态,待分离区带被夹在前导电解质和尾随电解质之间,可同时分离正离子和负离子。

8.6.5 微波萃取分离法

1. 基本原理

微波萃取分离法是利用微波能强化溶剂萃取的效率,使固体或半固体试样中的某些有机物成分与基体有效地分离,并能保持分析对象的原本化合物状态。微波萃取分离法包括试样粉碎、与溶剂混合、微波辐射、分离萃取液等步骤,萃取过程一般在特定的密闭容器中进行。由于微波能的作用,体系的温度和压力升高;且因微波能是内部均匀加热,热效率高,所以萃取效率大大提高;可实行时间、温度、压力的控制,故能保证萃取分离过程中有机物不发生分解。微波萃取分离法具有快速、节能、节省溶剂、污染小等优点;有利于萃取热不稳定性的物质,并可同时处理多份试样,特别适合于大量试样的快速萃取分离;其适应面宽,较少受被萃取物极性的限制;其仪器设备简单廉价。

2. 影响因素

影响微波萃取率的因素很多,例如试样的种类、含量,溶剂,基体的水含量,微波能的强弱,照射时间的长短等。

溶剂的选择直接影响到萃取效率,通常极性试样采用极性溶剂;非极性试样采用非极性溶剂;有时用混合溶剂比单一溶剂可以得到更为理想的效果。常用的溶剂有甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷、异辛烷、苯和甲苯等。

累计辐射时间越长,对提高萃取效率只是在开始时有利,经过一段时间后萃取效率便不再增加。由于每次辐射时间不宜过长,以免溶剂沸腾损失试样,所以必须增加照射次数以提高萃取率,一般为5至7次。

3. 应用

微波萃取分离法应用很广。例如,提取土壤和沉积物中的多环芳烃、杀虫剂、除草剂、多种酚类化合物和其他中性、碱性有机污染物;提取沉积物中的有机锡化合物、磷酸三烷基酯;提取食品中的某些有机物成分,植物种子和鼠粪中的某些生物活性物质及肉食品中的药物残留;从植物和鱼组织中提取芳香油和其他油类,从薄荷、海欧芹、雪松叶和大蒜中提取天然产物等。

思考题

1. 分离方法在定量分析中有什么重要性?分离时对常量和微量组分的回收率要求如何?
2. 在氢氧化物沉淀分离中,常用的有哪些方法?举例说明。
3. 某矿样溶液含 Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等离子,加入 NH_4Cl 和氨水后,哪些离子以什么形式存在于溶液中?哪些离子以什么形式存在于沉淀中?分离是否完全?
4. 如将上述矿样用 Na_2O_2 熔融,以水浸取,其分离情况又如何?
5. 某试样含 Fe, Al, Ca, Mg, Ti 元素,经碱熔融后,用水浸取,盐酸酸化,加氨水中和至出现红棕色沉淀(pH 约为 3 左右),再加入六亚甲基四胺加热过滤,分出沉淀和滤液。试问。
 - a. 为什么溶液中刚出现红棕色沉淀时,表示 pH 为 3 左右?
 - b. 过滤后得到的沉淀是什么?滤液又是什么?
 - c. 试样中若含 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} ,它们是在沉淀中还是在滤液中?
6. 采用无机沉淀剂,怎样从铜合金的试液中分离出微量 Fe^{3+} ?
7. 用氢氧化物沉淀分离时,常有共沉淀现象,有什么办法可以减少沉淀对其他组分的吸附?
8. 共沉淀富集痕量组分时,对共沉淀剂有什么要求?有机共沉淀剂较无机共沉淀剂有何优点?
9. 何谓分配系数、分配比?萃取率与哪些因素有关?采用什么措施可提高萃取率?
10. 为什么在进行螯合萃取时,溶液酸度的控制显得很重要?
11. 用硫酸钡重量法测定硫酸根时,大量 Fe^{3+} 会产生共沉淀。试问当分析硫铁矿(FeS_2)

中的硫时,如果用硫酸钡重量法进行测定,有什么办法可以消除 Fe^{3+} 的干扰?

12. 离子交换树脂分几类,各有什么特点? 什么是离子交换树脂的交联度、交换容量?
13. 为何在分析工作中常采用离子交换法制备水,但很少采用金属容器来制备蒸馏水?
14. 几种色谱分离方法(纸上色谱、薄层色谱及反相分配色谱)的固定相和分离机理有何不同?
15. 以 Nb 和 Ta 纸上色层分离为例说明展开剂对各组分的作用和展开剂的选择。
16. 如何进行薄层色谱的定量测定?
17. 用气浮分离法富集痕量金属离子有什么优点? 为什么要加入表面活性剂?
18. 若用浮选分离法富集水中的痕量 CrO_4^{2-} ,可采用哪些途径?
19. 固相微萃取分离法、超临界萃取分离法、液膜分离法及微波萃取分离法的分离机理有何不同?
20. 试述毛细管电泳分离法的分离原理? 它的应用如何?

习 题

1. $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 溶液,加 NaOH 进行沉淀时,要使其沉淀达 99.99% 以上。试问溶液中的 pH 至少应为多少? 若考虑溶液中除剩余 Fe^{3+} 外,尚有少量 FeOH^+ ($\beta = 1 \times 10^4$),溶液的 pH 又至少应为多少? 已知 $K_{\text{sp}} = 8 \times 10^{-10}$ 。

(9.30, 9.34)

2. 若以分子状态存在在 99% 以上时可通过蒸馏分离完全,而允许误差以分子状态存在 1% 以下,试通过计算说明在什么酸度下可挥发分离甲酸与苯酚?

(pH 5.74 ~ 7.96)

3. 某纯的二元有机酸 H_2A ,制备为纯的钡盐,称取 0.346 0g 盐样,溶于 100.0 mL 水中,将溶液通过强酸性阳离子交换树脂,并水洗,流出液以 $0.09960 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 20.20 mL 滴至终点,求有机酸的摩尔质量。

(208.64 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

4. 某溶液含 Fe^{3+} 10mg,将它萃取入某有机溶剂中时,分配比 = 99。问用等体积溶剂萃取 1 次和 2 次,剩余 Fe^{3+} 量各是多少? 若在萃取 2 次后,分出有机层,用等体积水洗一次,会损失 Fe^{3+} 多少毫克?

(0.1 mg, 0.001 mg, 0.1 mg)

5. 100 mL 含钒 40 μg 的试液,用 10 mL 钼试剂 - CHCl_3 溶液萃取,萃取率为 90%。以 1cm 比色皿于 530 nm 波长下,测得吸光度为 0.384,求分配比及吸光物质的摩尔吸收系数。

(90, $5.4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

6. 有一金属螯合物在 pH = 3 时从水相萃入甲基异丁基酮中,其分配比为 5.96,现取 50.0 mL 含该金属离子的试液,每次用 25.0 mL 甲基异丁基酮于 pH = 3 萃取,若萃取率达 99.9%。问一共要萃取多少次?

(5 次)

7. 试剂(HR)与某金属离子 M 形成 MR_2 后而被有机溶剂萃取,反应的平衡常数即为萃取平衡常数,已知 $K - K_D = 0.15$ 。若 20.0 mL 金属离子的水溶液被含有 HR 为 2.0×10^{-2}

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 10.0 mL 有机溶剂萃取, 计算 $\text{pH}=3.50$ 时, 金属离子的萃取率。

(99.7%)

8. 现有 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 某有机一元弱酸 (HA) 10 mL, 用 25.00 mL 苯萃取后, 取水相 25.00 mL, 用 $0.02000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至终点, 消耗 20.00 mL, 计算一元弱酸在两相中的分配系数 K_D 。

(21.00)

9. 含有纯 NaCl 和 KBr 混合物 0.2567 g, 溶解后使之通过 H-型离子交换树脂, 流出液需用 $0.1023\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至终点, 需用 34.56 mL, 问混合物中各种盐的质量分数是多少?

(NaCl 61.70%, NaBr 38.30%)

10. 用有机溶剂从 100 mL 某溶质的水溶液中萃取两次, 每次用 20 mL, 萃取率达 89%, 计算萃取体系的分配系数。假定这种溶质在两相中均只有一种存在形式, 且无其他副反应。

(10.0)

11. 螯合物萃取体系的萃取常数, 与螯合物的分配系数 $K_D(\text{MR}_n)$, 螯合剂的分配系数 $K_D(\text{HR})$, 螯合剂的解离常数 $K_a(\text{HR})$ 和螯合物稳定常数 β 有密切关系。试根据下列反应, 推导出 $K_{\#}$ 与这几个常数的关系式。



$$\beta = \frac{[\text{MR}_n]}{[\text{M}^{n+}][\text{R}]^n} \quad K_a(\text{HR}) = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}]}$$

$$K_D(\text{MR}_n) = \frac{[\text{MR}_n]_o}{[\text{MR}_n]_w} \quad K_D(\text{HR}) = \frac{[\text{HR}]_o}{[\text{HR}]_w}$$

12. 某含铜试样用二苯硫脲- CHCl_3 光度法测定铜, 称取试样 0.2000 g, 溶解后定容为 100 mL, 取出 10 mL 显色并定容 25 mL, 用等体积的 CHCl_3 萃取一次, 有机相在最大吸收波长处以 1 cm 比色皿测得吸光度为 0.380, 在该波长下 $\epsilon = 3.8 \times 10^4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 若分配比 $D=10$, 试计算: a. 萃取百分率 E , b. 试样中铜的质量分数。[已知 $M_r(\text{Cu})=63.55$]

(90.9%, 0.087%)

13. 称取 1.5 g H-型阳离子交换树脂作交换柱, 净化后用氯化钠溶液冲洗, 至甲基橙呈橙色为止。收集流出液, 用甲基橙为指示剂, 以 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定, 用去 24.51 mL, 计算该树脂的交换容量 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)。

(1.6 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)

14. 将 100 mL 水样通过强酸性阳离子交换树脂, 流出液用 $0.1042\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 滴定, 用去 41.25 mL, 若水样中总金属离子含量以钙离子含量表示, 求水样中含钙的质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)?

($8.6 \times 10^2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

15. 设一含有 A, B 两组分的混合溶液, 已知 $R_f(\text{A})=0.40$, $R_f(\text{B})=0.60$, 如果色层用的滤纸条长度为 20 cm, 则 A, B 组分色层分离后的斑点中心相距最大距离为多少?

(4.0 cm)

第9章

复杂物质的分析示例

在复杂物质分析的过程中,首先是分析试样的采集、处理、分解和试液的制备,这在第一章定量分析概论中已作论述。其次,要考虑选择适当的分析方法,这又涉及到分析对象、试样性质、主量分析和全分析、常量分析和微量分析、化学分析和仪器分析(例如吸光光度法)等。同时需要注意的是,往往同一种成分的测定,可选用不同的方法,例如常量的铁离子,可用络合滴定,也可用氧化还原滴定法来测定。现以硅酸盐、合金和废水试样的分析为例分述如下。

9.1 硅酸盐分析

硅酸盐占地壳质量 75% 以上。它是生产水泥、玻璃、陶瓷等的原料。天然的硅酸盐矿物有石英、石棉、云母、滑石、长石等多种。硅酸盐分析通常测定的项目有: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , MnO 等。通常采用系统分析法。

随着科学技术的迅速发展,仪器分析得到了广泛的应用。硅酸盐的系统分析,既有以重量法和容量法为主的化学分析方法,也有以吸光光度法和原子吸收分光光度法为主的仪器分析法。一般应根据实验室的仪器设备条件、试样中各组分含量的高低和对分析结果的要求等,灵活选用不同的方法,通常是把化学分析法和仪器分析法结合起来,以获得又快又好的结果。

9.1.1 硅酸盐系统分析方案

表 9-1 和 9-2 列举了目前采用较多的几种系统分析方法。

表 9-1 硅酸盐系统分析方案之一

1. 称取两份试样,一份用 KOH 熔融后,用 K_2SiF_6 容量法测定 SiO_2 。另一份按下列分析方案进行。

HF-HClO ₄ -H ₂ SO ₄ 分解试样, HClO ₄ 冒烟, HCl 提取, 稀释 至一定体积	1,10-邻二氮菲吸光光度法测定 Fe_2O_3
	EDTA 络合滴定法测定 $Al_2O_3 + TiO_2$ 含量
	二安替比林甲烷或 H_2O_2 吸光光度法测定 TiO_2
	EDTA 络合滴定法测定 $CaO + MgO$ 含量
	EDTA 络合滴定法测定 CaO
	高磷酸钾吸光光度法测定 MnO
	磷钼蓝吸光光度法测定 P_2O_5
	原子吸收分光光度法测定 Na_2O
	原子吸收分光光度法测定 K_2O

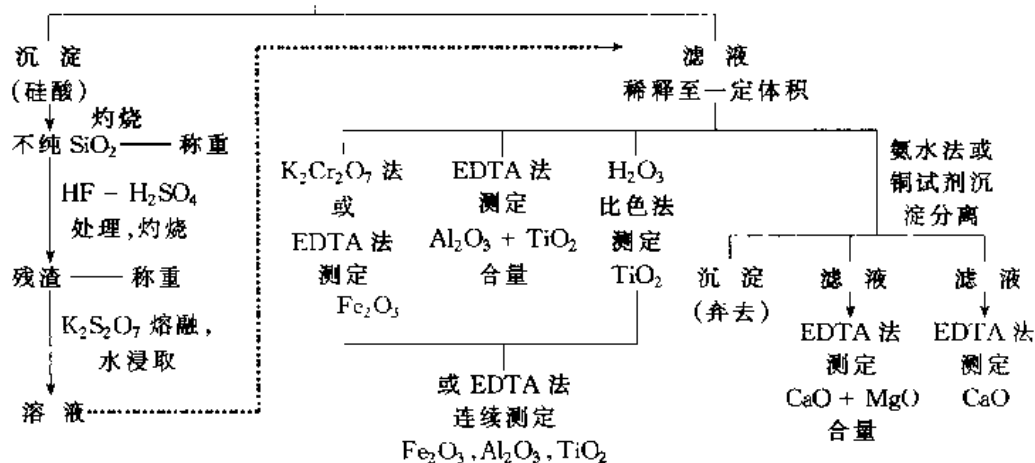
2. 称取两份试样,按下述分析方案进行。

HF-HClO ₄ -HCl 分解 试样, HClO ₄ 冒烟, 加 10% $SrCl_2$ 少量, 稀释 至一定体积	原子吸收分光光度法测定 Fe_2O_3
	原子吸收分光光度法测定 Al_2O_3
	原子吸收分光光度法测定 CaO
	原子吸收分光光度法测定 MgO
	原子吸收分光光度法测定 Na_2O
HF-HClO ₄ -H ₂ SO ₄ 分解试样, HClO ₄ 冒烟, 稀释至一定体积	原子吸收分光光度法测定 K_2O
	高磷酸钾吸光光度法测定 MnO
	过氧化氢吸光光度法测定 TiO_2
	磷钼蓝吸光光度法测定 P_2O_5

表 9-2 硅酸盐系统分析方案之二

试 样

- ① Na_2CO_3 熔融, 稀 HCl 浸取, 两次蒸干脱水, 溶解可溶性盐类后过滤。
- ② NaOH 熔融, 稀 HCl 浸取, 蒸发至湿盐状态, 动物胶凝聚, 溶解可溶性盐类后过滤。



9.1.2 硅酸盐试样的分解及测定

1. 试样的分解

根据硅酸盐试样中 SiO_2 含量高低的不同,可分别采用碱熔法和酸溶法分解试样。若试样中金属氧化物的含量高(碱性强),则宜用酸分解;若试样中 SiO_2 的含量高,而金属氧化物的含量较低,则采用碱熔法。大多数硅酸盐试样可被 HF 分解,但由于 SiO_2 将以 SiF_4 形式挥发逸出,故不适用于 SiO_2 的测定。HF 分解试样后所得试液,可用于其他项目的测定(见表 9-1),但 F^- 的存在往往对某些组分的测定有影响,故应将其挥发除去,因此,HF 通常与 H_2SO_4 、 HNO_3 或 HClO_4 混合使用。利用 HF- H_2SO_4 分解试样,还可直接测定石英砂(含 $\text{SiO}_2 > 95\%$)中的 SiO_2 。此时,称取试样后,用 HF- H_2SO_4 分解,将试样中 SiO_2 全部转化为 SiF_4 ,挥发除去后,通过称量灼烧后的残渣质量,即可求得试样中 SiO_2 的含量。

2. SiO_2 的测定

通常采用 K_2SiF_6 容量法或重量法进行测定。前者在第二章酸碱滴定法中已有介绍,这里只讨论重量法。

重量法测定 SiO_2 是基于在酸性溶液中析出硅酸沉淀。通常,在用 HCl 酸化碱熔试样时,溶液中便析出含有大量水分子的无定形硅酸沉淀,但沉淀很不完全。为了使硅酸沉淀较完全,可采用两次脱水法或动物胶凝聚法。

两次脱水法是将试样的盐酸溶液在水浴上蒸发至干,于 $105\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烤 1h,使无定形硅酸脱水,以降低其溶解度。但是,硅酸经一次脱水处理后,仍有部分以溶胶形式存在。因此,在溶解可溶性盐类时,会有部分的硅酸残留于溶液中。为此,将第一次脱水处理后的滤液和洗液合并,再加入浓盐酸,按第一次脱水方法同样操作,进行第二次脱水。然后溶解可溶性盐类,过滤、洗涤。将两次沉淀合并灼烧至恒重,计算 SiO_2 的含量。硅酸焙烤脱水时,温度不能过低,时间不能过短,否则脱水不完全;但温度也不能过高,时间也不能过长,否则硅酸有可能转化为能为酸分解的硅酸盐。

动物胶凝聚法是将试样的 HCl 溶液在水浴上蒸发至砂糖状,即一般所说的“湿盐”状态,冷却至 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,加入 HCl 和动物胶,充分搅拌,并在 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min,使硅酸凝聚(关于动物胶凝聚硅酸的作用,见第八章沉淀分离法)。溶解可溶性盐类后,过滤、洗涤、将沉淀烧至恒重,计算 SiO_2 的含量。动物胶凝聚硅酸的完全程度与 HCl 的浓度、凝聚时的温度和动物胶的用量有关。在 $8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上的 HCl 溶液中,硅酸主要以 γ -硅酸形式存在,这是一种比较容易凝聚的胶体。温度宜控制在 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$,否则硅酸凝聚不完全。动物胶的用量以 $25\sim 100\text{ mg}$ 为宜,否则将引起胶溶现象,或使过滤困难。若条件控制适当,溶

液中残留的硅酸一般小于 2 mg。若要求比较精确的测定结果,可用吸光光度法测定滤液中的 SiO_2 含量,再将此结果与重量法结果相加。

应该指出,无论是采用两次脱水法还是动物胶凝聚法,所得沉淀中都夹有 Al^{3+} , Ti^{4+} 和 Fe^{3+} 等的氧化物,即得到的是不纯的 SiO_2 。如杂质含量很低,一般可不必校正。但若要求精确分析结果,则应将灼烧后的沉淀用 $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 处理,再将残渣灼烧称量,从不纯的 SiO_2 量中扣除残渣量。灼烧后的残渣,用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融,用水浸取,浸取液与滤液合并,供其他项目测定用(见表 9-2)。

试样中 F 的含量大于 0.3% 时,将使 SiO_2 的测定结果偏低,因为在蒸发时,部分硅酸将以 SiF_4 形式逸出。为此,在碱熔融法分解试样后浸取溶块时,加入适量硼酸,再加盐酸蒸发,此时 F^- 将以 BF_3 的形式挥发除去,从而防止硅的挥发损失。

上述两种方法中,两次脱水法的准确度较高,动物胶凝聚法的速度较快。

3. Fe_2O_3 , Al_2O_3 和 TiO_2 的测定

① 容量法

目前大多采用 EDTA 络合滴定法测定高含量的 Fe^{3+} , Al^{3+} 和 Ti^{4+} 。

在 $\text{pH}=2\sim 2.5$ 的溶液中,以磺基水杨酸作指示剂,于 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 时,用 EDTA 滴定 Fe^{3+} 。此时, Al^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 等都不干扰测定;30mg 的 PO_4^{3-} 亦无影响。溶液中 Fe_2O_3 的量不应大于 300mg,因为 $\text{Fe}-\text{EDTA}$ 的络合物呈黄色,影响终点的判断。

用 EDTA 滴定 Al^{3+} ,可采用返滴定法或氟化物置换滴定法,但 Ti(IV) 同时被滴定,故测定的是 Al_2O_3 和 TiO_2 的含量。当试样的组成比较简单时,可用返滴定法,但一般多采用置换滴定法。于滴定 Fe^{3+} 后的溶液中,加入过量的 EDTA,调节溶液的 pH 约为 3,加热煮沸,使 Al^{3+} , Ti^{4+} 与 EDTA 络合完全。然后调节溶液的 pH 为 5~6,以二甲酚橙为指示剂,用锌盐返滴定。再于返滴定后的溶液中,加入足够量的 NaF 或 NH_4F ,煮沸,此时 $\text{Al}-\text{EDTA}$ 和 $\text{Ti}-\text{EDTA}$ 转化为 AlF_6^{3-} 和 TiF_6^{3-} ,并释放出一定量的 EDTA。用标准锌液滴定释放出来的 EDTA,计算 Al_2O_3 和 TiO_2 的含量。

TiO_2 的含量可用吸光光度法进行测定。从含量中扣除 TiO_2 量后,即得 Al_2O_3 的量。

若用苦杏仁酸代替氟化物进行置换滴定,则只有 $\text{Ti}-\text{EDTA}$ 被置换,滴定释放出来的 EDTA,可直接测得 TiO_2 的含量。这样,可以在同一份溶液中连续滴定 Fe^{3+} , Al^{3+} 和 Ti^{4+} 。用苦杏仁酸置换,返滴定时溶液的酸度应控制为 $\text{pH}\approx 4.2$ 。

② 吸光光度法

当 Fe_2O_3 , Al_2O_3 和 TiO_2 的含量较低时,可采用吸光光度法进行测定:

在六亚甲基四胺介质中,在盐酸羟胺等还原剂存在下, Fe^{2+} 与1,10-邻二氮菲形成1:3的桔红色络合物。

在 $\text{pH} \approx 5$ 的溶液中, Al^{3+} 与铬天青 S 生成 1:2 的紫红色络合物。 Be^{2+} , Cu^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} 干扰测定。 F^- 存在时产生严重的负误差,故必须事先除去。 Fe^{3+} 的干扰可加抗坏血酸消除,但抗坏血酸的用量不宜太多,否则将破坏 Al-铬天青 S 络合物。

在 $0.7 \sim 1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, Ti^{4+} 与 H_2O_2 生成黄色络合物。 Fe^{3+} 有干扰,可用 H_3PO_4 掩蔽。但加入 H_3PO_4 后,将减弱钛络合物的颜色。为此,试液和标准溶液中应加入同量的 H_3PO_4 。少量的 V(V) , Mo(VI) , Ni^{2+} 不干扰测定。 F^- 对测定有严重影响,应事先除去。也可用二安替比林甲烷吸光光度法测定 Ti(IV) 的含量。在 $0.5 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 介质中, Ti(IV) 与二安替比林甲烷生成 1:3 黄色络合物。在酒石酸存在下放置 1h,发色完全。加热或加大显色剂的浓度,可以加快发色速度。络合物的最大吸收在 390 nm 左右,因此,最好用紫外分光光度计测定其吸光度。 Fe^{3+} , V(V) 干扰测定,可加入抗坏血酸消除。 W(VI) , Mo(VI) 的干扰可加入酒石酸消除。

4. CaO 和 MgO 的测定

① 不经分离的 EDTA 滴定法

以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂,于 $\text{pH} = 10$ 时,用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ;于 $\text{pH} = 12 \sim 12.5$ 时,用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 。用差减法求出 MgO 的含量。

Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} 对滴定有干扰,可用三乙醇胺掩蔽。但三乙醇胺最高只能掩蔽 75 mg Al^{3+} , 1 mg Ti^{4+} , 50 mg Fe^{3+} 和 2 mg Mn^{2+} 。在碱性介质中, Mn^{2+} 易被空气氧化为 Mn(III) 而与三乙醇胺生成稳定的络合物,量大时呈深绿色,故只能允许少量 Mn^{2+} 存在。重金属离子也干扰测定,可用 KCN 或铜试剂掩蔽。

② 经分离后的 EDTA 滴定法

当掩蔽作用不能消除干扰时,可采用下述分离方法。

a. 氨水沉淀分离法 用氨水沉淀时, Cu^{2+} , Ni^{2+} 等重金属离子仍留在溶液中,因此还须用 KCN 将它们掩蔽,然后用 EDTA 滴定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 。此外, Fe(OH)_3 , Al(OH)_3 , MnO(OH)_2 均为无定形沉淀,表面吸附严重,往往使 CaO , MgO 的分析结果偏低。因此,最好采用小体积沉淀分离法或氨水两次沉淀法。

b. 六亚甲基四胺-铜试剂沉淀分离法 六亚甲基四胺-铜试剂沉淀法能将 Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} 等分离。经分离后,可用 EDTA 直接滴定滤液中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 。当试液中 Mn^{2+} 量

较高时,分离不完全。因此,在滴定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的溶液中,还需加入三乙醇胺掩蔽 Mn^{2+} 。

应该指出,用 EDTA 滴定法测定 CaO 和 MgO ,若试样中镁含量大而钙含量小,于 $\text{pH} \approx 12 \sim 12.5$ 利用沉淀法掩蔽 Mg^{2+} 滴定 Ca^{2+} 时,由于析出的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀吸附 Ca^{2+} ,使 CaO 的结果偏低, MgO 的结果相应地偏高。为此,可采取以下措施。

加入保护胶,如糊精、聚乙烯醇等,可以减少 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Ca^{2+} 的吸附。

在沉淀 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之前,先加络合剂以降低溶液中 Ca^{2+} 的浓度,使 Ca^{2+} 吸附减少。这也有两种方式:一种是先加入一定量过量的 EDTA,再调节溶液的 pH 为 $12 \sim 12.5$,用 Ca^{2+} 标准溶液滴定过量的 EDTA;另一种是先滴入一定量的 EDTA,将 Ca^{2+} 大部分络合,然后调节溶液的 pH 为 $12 \sim 12.5$,继续用 EDTA 滴定至终点。

还应该指出,用 EDTA 络合滴定法测定 CaO , MgO 时, MgO 的含量是通过差减法计算得到的,因此,滴定 CaO 时的误差,将影响 MgO 的结果的准确度,特别是在大量 CaO 存在时测定少量的 MgO ,其影响更大。为此,可移取两等份试液,其中一份在 $\text{pH} \approx 10$ 的硼砂缓冲溶液中,以 $\text{Zn} - \text{EGTA} - \text{锌试剂}$ 作为指示剂,用 EGTA 选择性地滴定 Ca^{2+} ,于另份试液中加入由上述滴定时消耗的 EGTA 体积,并过量 0.5 mL ,再加入其他的掩蔽剂,调节溶液的 $\text{pH} \approx 10$,以酸性铬蓝 K - 萘酚绿 B 为指示剂,用 EDTA 滴定 Mg^{2+} 。

9.2 铜合金分析

铜合金的主要成分是铜,其他组分有锌(含锌 15% 称黄铜),锡(含锡约 3% 称为锡青铜),另有少量 Fe , Al , Pb , Ni , 有些还含有 Mn , Sb , P 或 Be 。

1. 铜合金试样的分解

用盐酸和过氧化氢加热可溶解铜合金。试样溶解后,将溶液煮沸至无细小气泡(分解过量的 H_2O_2)发生为止。

2. 铜锌的连续测定

本法适用于黄铜中的铜及锌的测定。试样溶液用氨水中和过量的酸。加氟化氢铵调节 $\text{pH} = 3.5 \sim 4$,消除 Fe^{3+} 对测铜的干扰。加入碘化钾,用硫代硫酸钠滴定析出的碘,以淀粉作指示剂,接近终点时,再加入 KSCN 将 CuI 转化为 CuSCN ,接着滴至终点。

滴定铜后,向溶液中加入酒石酸将铁、铅等离子络合,并加入抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原,加 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液($\text{pH} \approx 10$)和 KCN (将 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}

和 Fe^{2+} 掩蔽),以铬黑 T 为指示剂,用 EDTA 滴定至溶液呈蓝色,立即加入甲醛将 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 解蔽,继用 EDTA 滴至溶液呈蓝色;再加入甲醛,如仍有紫红色出现,则继续滴定至再加入甲醛不出现紫红色为止。根据加入甲醛后所消耗的 EDTA 的量,计算试样中锌的含量。

3. 铅的测定

本法适用于含铅量约 1% 的铜合金。试液加酒石酸及三乙醇胺将铁、铝、锡、铅等络合,以抗坏血酸还原 Fe^{3+} ,用氨水及 $\text{pH} \approx 10$ 缓冲溶液调节溶液的 pH ,加 KCN 将 Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} 掩蔽,加入少量 EDTA-镁盐使终点明显,以铬黑 T 为指示剂,用 EDTA 滴定至溶液由紫红色变为蓝色。

4. 铁和铝的测定(硫氰酸盐法和铝试剂光度法)

将纯锌加入到溶液中还原铜(此时 Fe^{3+} 也被还原),过滤沉淀,收集滤液。吸取部分滤液,加入适量稀盐酸、过氧化氢(将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}),然后加入 NH_4SCN ,生成红色硫氰酸铁络合物,进行吸光光度测定。另取部分滤液,用稀氨水调至弱酸性(以溴甲酚绿为指示剂),加入少许抗坏血酸还原 Fe^{3+} ,加入铝试剂,加热,使 Al^{3+} 与铝试剂作用生成红色络合物,进行吸光光度测定。

9.3 废水试样分析

废水通常是指被污染了的水。废水试样的分析项目很多,一般可用温度、颜色、浊度、 pH 、不溶物、矿化度、电导率等描述废水的一般性质;此外,还有金属元素、有机污染物和非金属无机物等测定项目。

9.3.1 金属元素的测定

废水中一般金属元素测定项目有汞、镉、铅、铬、砷、铍、锰、锌等。

1. 水样的预处理

目前国内外把能通过孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的金属称为可过滤的金属,它不仅包括金属水合离子、无机和有机配合物,还包括能通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的胶体粒子;把不能通过滤膜的部分称为不可过滤(悬浮态)的金属;要分析测定可过滤金属和不可过滤金属,应在采取水样后,尽快用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜抽滤,滤液收集到曾用硝酸酸化过的聚乙烯瓶中,用酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ 。

酸化水样所用的酸,可根据待测物的性质和所加酸的基体对以后测定方法的影响来决定。不同的待测组分,酸化保存条件也不同。

为了使试样中对测定有干扰的有机物和悬浮物能分解掉,需对水样进行消解。

2. 汞的测定

双硫脲吸光光度法可用于测定水中微量汞,在 95℃ 用高锰酸钾和过硫酸钾将试样消解,把所含汞全部转化为二价汞,用盐酸羟胺将过剩的氧化剂还原。在酸性条件下,汞离子与双硫脲生成橙色螯合物,用三氯甲烷萃取,再用 NaOH-EDTA 混合溶液洗去过量的双硫脲,在 485nm 处,以氯仿作参比测量吸光度。

3. 镉的测定

双硫脲吸光光度法亦可用于测定废水中的镉。在强碱性溶液中, Cd^{2+} 与双硫脲生成螯合物,用三氯甲烷萃取分离后于 518 nm 波长处进行吸光光度测定,从而求出镉含量。

4. 铬的测定

a. 二苯碳酰二肼吸光光度法测定六价铬 在酸性溶液中,六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,其最大吸收波长为 540 nm。含铁量大于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样呈黄色,六价钼和汞也与显色剂反应生成有色化合物,但在本方法的显色条件[每 50 mL 溶液中,含有 0.5 mL (1+1) H_2SO_4 和 0.5 mL (1+1) H_3PO_4]下反应不灵敏;钼和汞达 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不干扰测定,钒含量高于 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 干扰测定。但钒与显色剂反应 10 min 后,可自行褪色。

b. 高锰酸钾氧化—二苯碳酰二肼吸光光度法测定总铬 在酸性溶液中,水样中的三价铬被高锰酸钾氧化成六价铬,六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,于波长 540nm 处进行吸光光度测定,过量的高锰酸钾用亚硝酸钠分解,而过量的亚硝酸钠再加尿素分解。

5. 铅的测定

双硫脲吸光光度法也可用于测定铅,在 pH 为 8.5~9.5 的氨性柠檬酸盐—氰化钾的还原性介质中,铅与双硫脲形成可被三氯甲烷或四氯化碳萃取的淡红色的双硫脲—铅螯合物,有机相可于最大吸收波长 510 nm 处测量。氰化钾可消除铜、锌、镍、钴等多种金属离子的干扰。柠檬酸盐的主要作用是掩蔽钙、镁、铝、铁等阳离子,防止在碱性溶液中形成氢氧化物沉淀。为防止双硫脲被氧化性物质氧化,还可加入盐酸羟胺。

9.3.2 有机物污染综合指标的测定

评价废水试样中有机物污染情况的综合指标有:溶解氧(DO)、化学耗氧量(COD)、生化需氧量(BOD)、总有机碳(TOC)和总需氧量(TOD)等。

1. 溶解氧的测定

溶解在水中的分子态氧称为溶解氧。测定水中的溶解氧常采用碘量法。水样采集到溶解氧瓶中,应立即加入固定剂(硫酸锰和碱性碘化钾)保存于冷暗处。水中溶解氧可将低价锰氧化成高价锰,生成四价锰的氢氧化物棕色沉淀。测定

时加酸,使氢氧化物沉淀溶解并与碘离子反应释出游离碘,再以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失,根据消耗的硫代硫酸钠体积计算溶解氧的含量。

在水中常含有各种氧化性或还原性物质,它们会干扰碘量法的测定,因此往往须采用修正的碘量法进行测定。例如,水样中含有亚硝酸盐时,会干扰碘量法测定溶解氧,这时可采用叠氮化钠修正法,即在水样中加入叠氮化钠,使中亚硝酸盐分解而消除其干扰。如果水样中含有 Fe^{3+} ,则在水样采集后,用吸管插入液面下加入 1 mL 40% 氟化钾溶液,1 mL 硫酸锰溶液和 2 mL 碱性碘化钾-叠氮化钠溶液,盖好瓶盖,摇匀,再采用碘量法测定。

2. 化学耗氧量的测定

化学耗氧量是指在一定条件下,用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量,以氧的质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)表示。化学耗氧量反映了水中还原性物质(有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等)污染的程度,常用重铬酸钾法进行测定。

主要步骤如下:取适量混合均匀的水样置于配有回流冷凝管的磨口瓶中,准确加入一定量的重铬酸钾标准溶液及硫酸-硫酸银溶液,加热回流 2h,冷却后,用水冲洗冷凝管壁,取下锥形瓶。冷却至室温后加入亚铁灵指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,颜色由黄色经蓝绿色至红褐色为终点。

测定水样的同时,按同样操作步骤作空白试验,根据水样和空白试样消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的差值,计算水样的耗氧量。

3. 生化需氧量的测定

生化需氧量是指在规定条件下,微生物分解存在于水中的有机物所发生的生物化学过程中所消耗的溶解氧的量。此生物氧化全过程进行的时间很长,目前国内外普通规定于 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 培养微生物 5 天。分别测定试样培养前后的溶解氧,二者差值称为五日生化需氧量(BOD_5),以氧的质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)表示。测定生化需氧量的水样的采取,与测定溶解氧的水样的采取要求相同,但不加固定剂,故应尽快测定,不得超过 24 h,并应在 $0\sim 4^\circ\text{C}$ 保存。

对大多数工业废水,因含较多的有机物,需要稀释后再进行培养,以保证有充足的溶解氧。稀释所用的水通常需要通入空气进行曝气,使其中的溶解氧接近饱和。为保证微生物生长的需要,稀释水中还应加入一定量的无机营养盐和缓冲物质(如碳酸盐、钙、镁和铁盐等)。对于不含和含少量微生物的工业废水,在测定生化需氧量时应进行接种,引入能分解废水中有机物的微生物。

4. 非金属无机物的测定

废水中非金属无机物主要有氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、凯氏氮、总氮、磷、氯化物、氟化物、碘化物、氰化盐、硫酸盐、硫化物、硼、余氯等。对这些组分的测定多采用吸光光度法,可参见有关专著和手册。

主要参考文献

1. 武汉大学等. 分析化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1995
2. 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜等. 定量化学分析简明教程. 第2版. 北京: 北京大学出版社, 1997
3. 高华寿等. 化学平衡与滴定分析. 北京: 高等教育出版社, 1996
4. 张锡瑜等. 化学分析原理. 北京: 科学出版社, 1991
5. 林邦 A 著. 分析化学中的络合作用. 戴明译. 北京: 高等教育出版社, 1979
6. 休哈 L 等著. 分析化学中的溶液平衡. 周锡顺等译. 北京: 人民教育出版社, 1980
7. 林树昌. 溶液平衡. 北京: 北京师范大学出版社, 1993
8. 李龙泉等. 定量化学分析. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997
9. 傅献彩等. 实用化学便览. 南京: 南京大学出版社, 1989
10. 张寒琦等. 分析化学简明手册. 长春: 吉林大学出版社, 1996
11. 林树昌, 胡乃非. 分析化学(化学分析部分). 北京: 高等教育出版社, 1993
12. 邹明珠, 许宏鼎, 于桂荣. 化学分析. 长春: 吉林大学出版社, 1996
13. 容庆新, 陈淑群. 分析化学. 广州: 中山大学出版社, 1997
14. 科尔索夫 I M 等著. 定量化学分析. 南京化工学院分析化学教研室译. 北京: 高等教育出版社, 1987
15. Laitinen H A, Harris W E. Chemical analysis, 2nd ed. McGraw-Hill, 1975
16. Day A R, Jr Underwood A L. Quantitative analysis. Prentice-Hall, 1986
17. Skoog D A, West D M. Fundamentals of analytical Chemistry, 4th ed. Holt, Rinehart and Winston, 1982
18. 彭崇慧, 张锡瑜. 络合滴定原理. 北京: 北京大学出版社, 1981
19. Butler J N 著. 离子平衡及其数学处理. 陆淑引等译. 天津: 南开大学出版社, 1989
20. Bishop E. Indicators. Pergamon, 1972
21. 冯师颜. 误差理论及实验数据处理. 北京: 科学出版社, 1964
22. 何国伟. 误差分析法. 北京: 国防工业出版社, 1978
23. 陈家鼎等. 概率论讲义. 北京: 人民教育出版社, 1980
24. Nalimov V V. The application of mathematical statistics to chemical analysis. Addison-Wesley, 1963
25. 常文保, 李克安. 简明分析化学手册. 北京: 北京大学出版社, 1981

26. 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册. 北京: 化学工业出版社, 1979
27. 中南矿冶学院分析化学教研室. 分析化学手册. 北京: 科学出版社, 1982
28. Meites L. Handbook of analytical chemistry. McGraw-Hill, 1963
29. Sillen L G, Martell A E. Stability constants of metal ion complexes. Chem. Soc., London, 1964, Supplement, 1970
30. 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
31. 邵令娴. 分离及复杂物质分析. 北京: 高等教育出版社, 1984
32. Ralf Eisert, Karsten Levsen. Journal of Chromatography A. 1996, 733: 143 ~ 157
33. 张道宁, 吴采樱. 化学通报, 1998, 3: 1 ~ 8
34. 黄骏雄. 环境化学, 1994, 13(1): 95 ~ 105
35. 黄骏雄. 环境化学, 1994, 13(2): 181 ~ 193
36. 高效毛细管电泳. 惠普公司出版物序号 12-5091-6099E
37. 孟凡昌, 蒋勉. 分析化学中的离子平衡. 北京: 科学出版社, 1997

附录

表 1 常用基准物质的干燥条件和应用

基准物质		干燥后的组成	干燥条件℃	标定对象
名称	分子式			
碳酸氢钠	NaHCO_3	Na_2CO_3	270~300	酸
十水合碳酸钠	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	270~300	酸
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	放在装有 NaCl 和蔗糖饱和溶液的密闭器皿中	酸
碳酸氢钾	KHCO_3	K_2CO_3	270~300	酸
二水合草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥	碱或 KMnO_4
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	110~120	碱
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	140~150	还原剂
溴酸钾	KBrO_3	KBrO_3	130	还原剂
碘酸钾	KIO_3	KIO_3	130	还原剂
铜	Cu	Cu	室温干燥器中保存	还原剂
三氧化二砷	As_2O_3	As_2O_3	室温干燥器中保存	氧化剂
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	130	氧化剂
碳酸钙	CaCO_3	CaCO_3	110	EDTA
锌	Zn	Zn	室温干燥器中保存	EDTA
氧化锌	ZnO	ZnO	900~1 000	EDTA
氯化钠	NaCl	NaCl	500~600	AgNO_3
氯化钾	KCl	KCl	500~600	AgNO_3
硝酸银	AgNO_3	AgNO_3	220~250	氯化物

表2 弱酸及其共轭碱在水中的解离常数(25℃, $I=0$)

弱酸	分子式	K_a	pK_a	共轭碱	
				pK_b	K_b
砷酸	H_3AsO_4	$6.3 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.20	11.80	$1.6 \times 10^{-12} (K_{b1})$
		$1.0 \times 10^{-7} (K_{a2})$	7.00	7.00	$1 \times 10^{-7} (K_{b2})$
		$3.2 \times 10^{-12} (K_{a3})$	11.50	2.50	$3.1 \times 10^{-3} (K_{b3})$
亚砷酸	$HAsO_2$	6.0×10^{-10}	9.22	4.78	1.7×10^{-5}
硼酸	H_3BO_3	5.8×10^{-10}	9.24	4.76	1.7×10^{-5}
焦硼酸	$H_2B_4O_7$	$1 \times 10^{-4} (K_{a1})$	4	10	$1 \times 10^{-10} (K_{b1})$
		$1 \times 10^{-9} (K_{a2})$	9	5	$1 \times 10^{-5} (K_{b2})$
碳酸	H_2CO_3 ($CO_2 + H_2O$)*	$4.2 \times 10^{-7} (K_{a1})$	6.38	7.62	$2.4 \times 10^{-8} (K_{b2})$
		$5.6 \times 10^{-11} (K_{a2})$	10.25	3.75	$1.8 \times 10^{-4} (K_{b1})$
氢氰酸	HCN	6.2×10^{-10}	9.21	4.79	1.6×10^{-5}
铬酸	H_2CrO_4	$1.8 \times 10^{-1} (K_{a1})$	0.74	13.26	$5.6 \times 10^{-14} (K_{b2})$
		$3.2 \times 10^{-7} (K_{a2})$	6.50	7.50	$3.1 \times 10^{-8} (K_{b1})$
氢氟酸	HF	6.6×10^{-4}	3.18	10.82	1.5×10^{-11}
亚硝酸	HNO_2	5.1×10^{-4}	3.29	10.71	1.2×10^{-11}
过氧化氢	H_2O_2	1.8×10^{-12}	11.75	2.25	5.6×10^{-3}
磷酸	H_3PO_4	$7.6 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.12	11.88	$1.3 \times 10^{-12} (K_{b1})$
		$6.3 \times 10^{-8} (K_{a2})$	7.20	6.80	$1.6 \times 10^{-7} (K_{b2})$
		$4.4 \times 10^{-13} (K_{a3})$	12.36	1.64	$2.3 \times 10^{-2} (K_{b3})$
焦磷酸	$H_4P_2O_7$	$3.0 \times 10^{-2} (K_{a1})$	1.52	12.48	$3.3 \times 10^{-13} (K_{b4})$
		$4.4 \times 10^{-3} (K_{a2})$	2.36	11.64	$2.3 \times 10^{-12} (K_{b3})$
		$2.5 \times 10^{-7} (K_{a3})$	6.60	7.40	$4.0 \times 10^{-8} (K_{b2})$
		$5.6 \times 10^{-10} (K_{a4})$	9.25	4.75	$1.8 \times 10^{-5} (K_{b1})$
亚磷酸	H_3PO_3	$5.0 \times 10^{-2} (K_{a1})$	1.30	12.70	$2.0 \times 10^{-13} (K_{b2})$
		$2.5 \times 10^{-7} (K_{a2})$	6.60	7.40	$4.0 \times 10^{-8} (K_{b1})$
氢硫酸	H_2S	$1.3 \times 10^{-7} (K_{a1})$	6.88	7.12	$7.7 \times 10^{-8} (K_{b2})$
硫酸	HSO_4	$1.0 \times 10^{-2} (K_{a2})$	1.99	12.01	$1.0 \times 10^{-12} (K_{b1})$
亚硫酸	H_2SO_3 ($SO_2 + H_2O$)	$1.3 \times 10^{-2} (K_{a1})$	1.90	12.10	$7.7 \times 10^{-13} (K_{b2})$
		$6.3 \times 10^{-8} (K_{a2})$	7.20	6.80	$1.6 \times 10^{-7} (K_{b1})$
偏硅酸	H_2SiO_3	$1.7 \times 10^{-10} (K_{a1})$	9.77	4.23	$5.9 \times 10^{-5} (K_{b2})$
		$1.6 \times 10^{-12} (K_{a2})$	11.8	2.20	$6.2 \times 10^{-3} (K_{b1})$
甲酸	$HCOOH$	1.8×10^{-4}	3.74	10.26	5.5×10^{-11}
乙酸	CH_3COOH	1.8×10^{-5}	4.74	9.26	5.5×10^{-10}
一氯乙酸	$CH_2ClCOOH$	1.4×10^{-3}	2.86	11.14	6.9×10^{-12}
二氯乙酸	$CHCl_2COOH$	5.0×10^{-2}	1.30	12.70	2.0×10^{-13}
三氯乙酸	CCl_3COOH	0.23	0.64	13.36	4.3×10^{-14}
氨基乙酸盐	$^+NH_3CH_2COOH$	$4.5 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.35	11.65	$2.2 \times 10^{-12} (K_{b1})$

* 如果不计水合 CO_2, H_2CO_3 的 $pK_{a1}=3.76$

续表

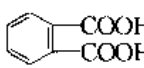
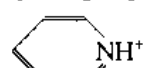
弱 酸	分 子 式	K_a	pK_a	共 轭 碱	
				pK_b	K_b
	$^+NH_3CH_2COO^-$	$2.5 \times 10^{-10} (K_{a_2})$	9.60	4.40	$4.0 \times 10^{-5} (K_{b_1})$
乳酸	$CH_3CHOHCOOH$	1.4×10^{-4}	3.86	10.14	7.2×10^{-11}
苯甲酸	C_6H_5COOH	6.2×10^{-5}	4.21	9.79	1.6×10^{-10}
草酸	$H_2C_2O_4$	$5.9 \times 10^{-2} (K_{a_1})$	1.22	12.78	$1.7 \times 10^{-13} (K_{b_2})$
		$6.4 \times 10^{-5} (K_{a_2})$	4.19	9.81	$1.6 \times 10^{-10} (K_{b_1})$
d-酒石酸	$\begin{array}{c} CH(OH)COOH \\ \\ CH(OH)COOH \end{array}$	$9.1 \times 10^{-4} (K_{a_1})$	3.04	10.96	$1.1 \times 10^{-11} (K_{b_2})$
		$4.3 \times 10^{-5} (K_{a_2})$	4.37	9.63	$2.3 \times 10^{-10} (K_{b_1})$
邻-苯二甲酸		$1.1 \times 10^{-3} (K_{a_1})$	2.95	11.05	$9.1 \times 10^{-12} (K_{b_2})$
		$3.9 \times 10^{-5} (K_{a_2})$	5.41	8.59	$2.6 \times 10^{-9} (K_{b_1})$
柠檬酸	$\begin{array}{c} CH_2COOH \\ \\ C(OH)COOH \\ \\ CH_2COOH \end{array}$	$7.4 \times 10^{-4} (K_{a_1})$	3.13	10.87	$1.4 \times 10^{-11} (K_{b_3})$
		$1.7 \times 10^{-5} (K_{a_2})$	4.76	9.26	$5.9 \times 10^{-10} (K_{b_2})$
		$4.0 \times 10^{-7} (K_{a_3})$	6.40	7.60	$2.5 \times 10^{-8} (K_{b_1})$
苯酚	C_6H_5OH	1.1×10^{-10}	9.95	4.05	9.1×10^{-5}
乙二胺四乙酸	$H_6 - EDTA^{2+}$	$0.13 (K_{a_1})$	0.9	13.1	$7.7 \times 10^{-14} (K_{b_6})$
	$H_5 - EDTA^+$	$3 \times 10^{-2} (K_{a_2})$	1.6	12.4	$3.3 \times 10^{-13} (K_{b_5})$
	$H_4 - EDTA$	$1 \times 10^{-2} (K_{a_3})$	2.0	12.0	$1 \times 10^{-12} (K_{b_4})$
	$H_3 - EDTA^-$	$2.1 \times 10^{-3} (K_{a_4})$	2.67	11.33	$4.8 \times 10^{-12} (K_{b_3})$
	$H_2 - EDTA^{2-}$	$6.9 \times 10^{-7} (K_{a_5})$	6.16	7.84	$1.4 \times 10^{-8} (K_{b_2})$
	$H - EDTA^{3-}$	$5.5 \times 10^{-11} (K_{a_6})$	10.26	3.74	$1.8 \times 10^{-4} (K_{b_1})$
氨离子	NH_4^+	5.5×10^{-10}	9.26	4.74	1.8×10^{-5}
联氨离子	$^+H_3NNH_3^+$	3.3×10^{-9}	8.48	5.52	3.0×10^{-6}
羟氨离子	NH_3^+OH	1.1×10^{-6}	5.96	8.04	9.1×10^{-9}
甲胺离子	$CH_3NH_3^+$	2.4×10^{-11}	10.62	3.38	4.2×10^{-4}
乙胺离子	$C_2H_5NH_3^+$	1.8×10^{-11}	10.75	3.25	5.6×10^{-4}
二甲胺离子	$(CH_3)_2NH_2^+$	8.5×10^{-11}	10.07	3.93	1.2×10^{-4}
二乙胺离子	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	7.8×10^{-12}	11.11	2.89	1.3×10^{-3}
乙醇胺离子	$HOCH_2CH_2NH_3^+$	3.2×10^{-10}	9.50	4.50	3.2×10^{-5}
三乙醇胺离子	$(HOCH_2CH_2)_3NH^+$	1.7×10^{-8}	7.76	6.24	5.8×10^{-7}
六亚甲基四胺离子	$(CH_2)_6NH^+$	7.1×10^{-6}	5.15	8.85	1.4×10^{-9}
乙二胺离子	$^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$	1.4×10^{-7}	6.85	7.15	$7.1 \times 10^{-8} (K_{b_2})$
	$H_2NCH_2CH_2NH_3^+$	1.2×10^{-10}	9.93	4.07	$8.5 \times 10^{-5} (K_{b_1})$
吡啶离子		5.9×10^{-6}	5.23	8.77	1.7×10^{-9}

表 3 离子的 \bar{a} 值

\bar{a} /pm	一 价 离 子
900	H^+
600	Li^+
500	$CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^-
400	Na^+ , ClO_2^- , IO_3^- , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, HSO_3^- , $H_2AsO_4^-$, CH_3COO^- , CH_2ClCOO^-
300	OH^- , F^- , SCN^- , HS^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_4^- , MnO_4^- , K^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Ag^+ , $HCOO^-$, H_2Cit^-
二 价 离 子	
800	Mg^{2+} , Be^{2+}
600	Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}
500	Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-} , $S_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-} , Pb^{2+} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , MoO_4^{2-} , $(COO)_2^{2-}$, $HCit^{2-}$
400	Hg_2^{2+} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , HPO_4^{2-}
三 价 离 子	
900	Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , In^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}
500	Cit^{3-}
400	PO_4^{3-} , $Fe(CN)_6^{3-}$
四 价 离 子	
1 100	Th^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+}
500	$Fe(CN)_6^{4-}$

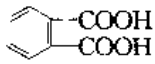
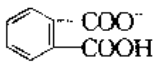
表 4 离子的活度系数

\bar{a} /pm	离子强度 $I/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$						
	0.001	0.002 5	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1
一 价							
900	0.967	0.950	0.933	0.914	0.88	0.86	0.83
800	0.966	0.949	0.931	0.912	0.88	0.85	0.82
700	0.965	0.948	0.930	0.909	0.875	0.845	0.81
500	0.965	0.948	0.929	0.907	0.87	0.835	0.80
500	0.964	0.947	0.928	0.904	0.865	0.83	0.79
400	0.964	0.947	0.927	0.901	0.855	0.815	0.77
300	0.964	0.945	0.925	0.899	0.85	0.805	0.755
二 价							
800	0.872	0.813	0.755	0.69	0.595	0.52	0.45
700	0.872	0.812	0.753	0.685	0.58	0.50	0.425

续表

$\lambda/\mu\text{m}$	离子强度 $I/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$						
	0.001	0.002 5	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1
二 价							
600	0.870	0.809	0.749	0.675	0.57	0.485	0.405
500	0.868	0.805	0.744	0.67	0.555	0.465	0.38
400	0.867	0.803	0.740	0.660	0.545	0.445	0.355
三 价							
900	0.738	0.632	0.54	0.445	0.325	0.245	0.18
600	0.731	0.620	0.52	0.415	0.28	0.195	0.13
500	0.728	0.616	0.51	0.405	0.27	0.18	0.115
400	0.725	0.612	0.505	0.395	0.25	0.16	0.095
四 价							
1 100	0.588	0.455	0.35	0.255	0.155	0.10	0.065
600	0.575	0.43	0.315	0.21	0.105	0.055	0.027
500	0.57	0.425	0.31	0.20	0.10	0.048	0.021

表 5 常用缓冲溶液

缓冲溶液	酸	共轭碱	$\text{p}K_{\text{a}}$
氨基乙酸 - HCl	$^+ \text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$^+ \text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	2.35($\text{p}K_{\text{a}_1}$)
一氯乙酸 - NaOH	CH_2ClCOOH	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	2.86
邻苯二甲酸氢钾 - HCl			2.95($\text{p}K_{\text{a}_1}$)
甲酸 - NaOH	HCOOH	HCOO^-	3.76
HAc - NaAc	HAc	Ac^-	4.74
六亚甲基四胺 - HCl	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	5.15
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	7.20($\text{p}K_{\text{a}_2}$)
三乙醇胺 - HCl	$^+ \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	7.76
Tris* - HCl	$^+ \text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	8.21
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCl}$	H_3BO_3	H_2BO_3^-	9.24($\text{p}K_{\text{a}_1}$)
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NaOH}$	H_3BO_3	H_2BO_3^-	9.24($\text{p}K_{\text{a}_1}$)
$\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$	NH_4^+	NH_3	9.26
乙醇胺 - HCl	$^+ \text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	9.50
氨基乙酸 - NaOH	$^+ \text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	9.60($\text{p}K_{\text{a}_2}$)
$\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	10.25($\text{p}K_{\text{a}_2}$)

* 三(羟甲基)氨基甲烷

表 6 酸碱指示剂

指示剂	变色范围 pH	颜色		pK_{HIn}	浓 度
		酸性	碱性		
百里酚蓝 (第一次变色)	1.2~2.8	红	黄	1.6	0.1% (20% 乙醇溶液)
甲基黄	2.9~4.0	红	黄	3.3	0.1% (90% 乙醇溶液)
甲基橙	3.1~4.4	红	黄	3.4	0.05% 水溶液
溴酚蓝	3.1~4.6	黄	紫	4.1	0.1% (20% 乙醇溶液), 或指示剂钠盐的水溶液
溴甲酚绿	3.8~5.4	黄	蓝	4.9	0.1% 水溶液, 每 100mg 指示剂加 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 2.9mL
甲基红	4.4~6.2	红	黄	5.2	0.1% (60% 乙醇溶液), 或指示剂钠盐的水溶液
溴百里酚蓝	6.0~7.6	黄	蓝	7.3	0.1% (20% 乙醇溶液), 或指示剂钠盐的水溶液
中性红	6.8~8.0	红	黄橙	7.4	0.1% (60% 乙醇溶液)
酚 红	6.7~8.4	黄	红	8.0	0.1% (60% 乙醇溶液), 或指示剂钠盐的水溶液
酚 酞	8.0~9.6	无	红	9.1	0.1% (90% 乙醇溶液)
百里酚蓝 (第二次变色)	8.0~9.6	黄	蓝	8.9	0.1% (20% 乙醇溶液)
百里酚酞	9.4~10.6	无	蓝	10.0	0.1% (90% 乙醇溶液)

表 7 混合酸碱指示剂

指示剂溶液的组成	变色点 pH	颜色		备 注
		酸性	碱性	
一份 0.1% 甲基黄乙醇溶液 一份 0.1% 亚甲基蓝乙醇溶液	3.25	蓝紫	绿	pH 3.4 绿色 pH 3.2 蓝紫色
一份 0.1% 甲基橙水溶液 一份 0.25% 靛蓝二磺酸钠水溶液	4.1	紫	黄绿	
三份 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液 一份 0.2% 甲基红乙醇溶液	5.1	酒红	绿	
一份 0.1% 溴甲酚绿钠盐水溶液 一份 0.1% 靛酚红钠盐水溶液	6.1	黄绿	蓝紫	pH 5.4 蓝紫色, 5.8 蓝色, 6.0 蓝带紫, 6.2 蓝紫

续表

指示剂溶液的组成	变色点 pH	颜色		备 注
		酸色	碱色	
一份 0.1% 中性红乙醇溶液 一份 0.1% 亚甲基蓝乙醇溶液	7.0	蓝紫	绿	pH 7.0 紫蓝
一份 0.1% 甲酚红钠盐水溶液 三份 0.1% 百里酚蓝钠盐水溶液	8.3	黄	紫	pH 8.2 玫瑰色 8.4 清晰的紫色
一份 0.1% 百里酚蓝 50% 乙醇溶液 三份 0.1% 酚酞 50% 乙醇溶液	9.0	黄	紫	从黄到绿再到紫
二份 0.1% 百里酚酞乙醇溶液 一份 0.1% 茜素黄乙醇溶液	10.2	黄	紫	

表 8 络合物的稳定常数
(18~25℃)

金属离子	$I/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	n	$\lg\beta_n$
氨络合物			
Ag^+	0.5	1, 2	3.24, 7.05
Cd^{2+}	2	1, ..., 6	2.65, 4.75, 6.19, 7.12, 6.80, 5.14
Co^{2+}	2	1, ..., 6	2.11, 3.74, 4.79, 5.55, 5.73, 5.11
Co^{3+}	2	1, ..., 6	6.7, 14.0, 20.1; 25.7, 30.8, 35.2
Cu^+	2	1, 2	5.93, 10.86
Cu^{2+}	2	1, ..., 5	4.31, 7.98, 11.02, 13.32, 12.86
Ni^{2+}	2	1, ..., 6	2.80, 5.04, 6.77, 7.96, 8.71, 8.74
Zn^{2+}	2	1, ..., 4	2.37, 4.81, 7.31, 9.46
溴络合物			
Ag^+	0	1, ..., 4	4.38, 7.33, 8.00, 8.73
Bi^{3+}	2.3	1, ..., 6	4.30, 5.55, 5.89, 7.82, —, 9.70
Cd^{2+}	3	1, ..., 4	1.75, 2.34, 3.32, 3.70
Cu^+	0	2	5.89
Hg^{2+}	0.5	1, ..., 4	9.05, 17.32, 19.74, 21.00
氯络合物			
Ag^+	0	1, ..., 4	3.04, 5.04, 5.04; 5.30
Hg^{2+}	0.5	1, ..., 4	6.74, 13.22, 14.07, 15.07
Sn^{2+}	0	1, ..., 4	1.51, 2.24, 2.03, 1.48
Sb^{3+}	4	1, ..., 6	2.26, 3.49, 4.18, 4.72, 4.72, 4.11
氰络合物			
Ag^+	0	1, ..., 4	—, 21.1, 21.7, 20.6
Cd^{2+}	3	1, ..., 4	5.48, 10.60, 15.23, 18.78
Co^{2+}		6	19.09
Cu^+	0	1, ..., 4	—, 24.0, 28.59, 30.3

续表

金属离子	$I/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	n	$\lg\beta_n$
Fe^{2+}	0	6	35
Fe^{3+}	0	6	42
Hg^{2+}	0	4	41.4
Ni^{2+}	0.1	4	31.3
Zn^{2+}	0.1	4	16.7
氟络合物			
Al^{3+}	0.5	1, ..., 6	6.13, 11.15, 15.00, 17.75, 19.37, 19.84
Fe^{3+}	0.5	1, ..., 6	5.28, 9.30, 12.06, —, 15.77, —
Th^{4+}	0.5	1, ..., 3	7.65, 13.46, 17.97
TiO_2^{2+}	3	1, ..., 4	5.4, 9.8, 13.7, 18.0
ZrO_2^{2+}	2	1, ..., 3	8.80, 16.12, 21.94
碘络合物			
Ag^+	0	1, ..., 3	6.58, 11.74, 13.68
Bi^{3+}	2	1, ..., 6	3.63, —, —, 14.95, 16.80, 18.80
Cd^{2+}	0	1, ..., 4	2.10, 3.43, 4.49, 5.41
Pb^{2+}	0	1, ..., 4	2.00, 3.15, 3.92, 4.47
Hg^{2+}	0.5	1, ..., 4	12.87, 23.82, 27.60, 29.83
磷酸络合物			
Ca^{2+}	0.2	CaHL	1.7
Mg^{2+}	0.2	MgHL	1.9
Mn^{2+}	0.2	MnHL	2.6
Fe^{3+}	0.66	FeL	9.35
硫氰酸络合物			
Ag^+	2.2	1, ..., 4	—, 7.57, 9.08, 10.08
Au^+	0	1, ..., 4	—, 23, —, 42
Co^{2+}	1	1	1.0
Cu^+	5	1, ..., 4	—, 11.00, 10.90, 10.48
Fe^{3+}	0.5	1, 2	2.95, 3.36
Hg^{2+}	1	1, ..., 4	—, 17.47, —, 21.23
硫代硫酸络合物			
Ag^+	0	1, ..., 3	8.82, 13.46, 14.15
Cu^+	0.8	1, 2, 3	10.35, 12.27, 13.71
Hg^{2+}	0	1, ..., 4	—, 29.86, 32.26, 33.61
Pb^{2+}	0	1, 3	5.1, 6.4
乙酰丙酮络合物			
Al^{3+}	0	1, 2, 3	8.60, 15.5, 21.30

续表

金属离子	$I/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	n	$\lg\beta_n$
Cu^{2+}	0	1,2	8.27, 16.34
Fe^{2+}	0	1,2	5.07, 8.67
Fe^{3+}	0	1,2,3	11.4, 22.1, 26.7
Ni^{2+}	0	1,2,3	6.06, 10.77, 13.09
Zn^{2+}	0	1,2	4.98, 8.81
柠檬酸络合物			
Ag^+	0	Ag_2HL	7.1
Al^{3+}	0.5	AlHL	7.0
		AlL	20.0
		AlOHL	30.6
Ca^{2+}	0.5	CaH_3L	10.9
		CaH_2L	8.4
		CaHL	3.5
Cd^{2+}	0.5	CdH_2L	7.9
Cd^{2+}	0.5	CdHL	4.0
		CdL	11.3
Co^{2+}	0.5	CoH_2L	8.9
		CoHL	4.4
		CoL	12.5
Cu^{2+}	0.5	CuH_3L	12.0
	0	CuHL	6.1
	0.5	CuL	18.0
Fe^{2+}	0.5	FeH_3L	7.3
柠檬酸络合物			
Fe^{2+}	0.5	FeHL	3.1
		FeL	15.5
Fe^{3+}	0.5	FeH_2L	12.2
		FeHL	10.9
		FeL	25.0
Ni^{2+}	0.5	NiH_2L	9.0
		NiHL	4.8
		NiL	14.3
Pb^{2+}	0.5	PbH_2L	11.2
		PbHL	5.2
		PbL	12.3
Zn^{2+}	0.5	ZnH_2L	8.7
		ZnHL	4.5
		ZnL	11.4

续表

金属离子	$I/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	n	$\lg\beta_n$
草酸络合物			
Al^{3+}	0	1,2,3	7.26,13.0,16.3
Cd^{2+}	0.5	1,2	2.9,4.7
Co^{2+}	0.5	CoHL	5.5
		CoH ₂ L	10.6
		1,2,3	4.79,6.7,9.7
Co^{3+}	0	3	~20
Cu^{2+}	0.5	CuHL	6.25
		1,2	4.5,8.9
Fe^{2+}	0.5~1	1,2,3	2.9,4.52,5.22
Fe^{3+}	0	1,2,3	9.4,16.2,20.2
Mg^{2+}	0.1	1,2	2.76,4.38
Mn(III)	2	1,2,3	9.98,16.57,19.42
Ni^{2+}	0.1	1,2,3	5.3,7.64,8.5
Th(IV)	0.1	4	24.5
TiO^{2+}	2	1,2	6.6,9.9
Zn^{2+}	0.5	ZnH ₂ L	5.6
		1,2,3	4.89,7.60,8.15
磺基水杨酸络合物			
Al^{3+}	0.1	1,2,3	13.20,22.83,28.89
Cd^{2+}	0.25	1,2	16.68,29.08
Co^{2+}	0.1	1,2	6.13,9.82
Cr^{3+}	0.1	1	9.56
Cu^{2+}	0.1	1,2	9.52,16.45
Fe^{2+}	0.1~0.5	1,2	5.90,9.90
Fe^{3+}	0.25	1,2,3	14.64,25.18,32.12
Mn^{2+}	0.1	1,2	5.24,8.24
Ni^{2+}	0.1	1,2	6.42,10.24
Zn^{2+}	0.1	1,2	6.05,10.65
酒石酸络合物			
Bi^{3+}	0	3	8.30
Ca^{2+}	0.5	CaHL	4.85
	0	1,2	2.98,9.01
Cd^{2+}	0.5	1	2.8
Cu^{2+}	1	1,...,4	3.2,5.11,4.78,6.51
Fe^{3+}	0	3	7.49
Mg^{2+}	0.5	MgHL	4.65
		1	1.2

续表

金属离子	$I/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	n	$\lg \beta_n$
Pb^{2+}	0	1, 2, 3	3.78, —, 4.7
Zn^{2+}	0.5	ZnHL	4.5
		1, 2	2.4, 8.32
乙二胺络合物			
Ag^+	0.1	1, 2	4.70, 7.70
Cd^{2+}	0.5	1, 2, 3	5.47, 10.09, 12.09
Co^{2+}	1	1, 2, 3	5.91, 10.64, 13.94
Co^{3+}	1	1, 2, 3	18.70, 34.90, 48.69
Cu^+		2	10.8
Cu^{2+}	1	1, 2, 3	10.67, 20.00, 21.0
Fe^{2+}	1.4	1, 2, 3	4.34, 7.65, 9.70
Hg^{2+}	0.1	1, 2	14.30, 23.3
Mn^{2+}	1	1, 2, 3	2.73, 4.79, 5.67
Ni^{2+}	1	1, 2, 3	7.52, 13.80, 18.06
Zn^{2+}	1	1, 2, 3	5.77, 10.83, 14.11
硫脲络合物			
Ag^+	0.03	1, 2	7.4, 13.1
Bi^{3+}		6	11.9
Cu^+	0.1	3, 4	13, 15.4
Hg^{2+}		2, 3, 4	22.1, 24.7, 26.8
氢氧基络合物			
Al^{3+}	2	4	33.3
		$\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$	163
Bi^{3+}	3	1	12.4
		$\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$	168.3
Cd^{2+}	3	1, ..., 4	4.3, 7.7, 10.3, 12.0
Co^{2+}	0.1	1, 3	5.1, —, 10.2
Cr^{3+}	0.1	1, 2	10.2, 18.3
Fe^{2+}	1	1	4.5
Fe^{3+}	3	1, 2	11.0, 21.7
		$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	25.1
Hg^{2+}	0.5	2	21.7
Mg^{2+}	0	1	2.6
Mn^{2+}	0.1	1	3.4
Ni^{2+}	0.1	1	4.6
Pb^{2+}	0.3	1, 2, 3	6.2, 10.3, 13.3
		$\text{Pb}_2(\text{OH})^{3+}$	7.6

续表

金属离子	$I/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	n	$\lg\beta_n$
Sn^{2+}	3	1	10.1
Th^{4+}	1	1	9.7
Ti^{3+}	0.5	1	11.8
TiO^{2+}	1	1	13.7
VO^{2+}	3	1	8.0
Zn^{2+}	0	1, \dots, 4	4.4, 10.1, 14.2, 15.5

说明:

(1) β_n 为络合物的累积稳定常数, 即

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \dots \times K_n$$

$$\lg\beta_n = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3 + \dots + \lg K_n$$

例如 Ag^+ 与 NH_3 的络合物:

$$\lg\beta_1 = 3.24 \quad \text{即} \quad \lg K_1 = 3.24$$

$$\lg\beta_2 = 7.05 \quad \text{即} \quad \lg K_1 = 3.24 \quad \lg K_2 = 3.81$$

(2) 酸式、碱式络合物及多核羟基络合物的化学式标明于 n 栏中。

表 9 羧络合剂类络合物的稳定常数

(18~25℃, $I = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

金属离子	lgK						
	EDTA	DCyTA	DTPA	EGTA	HEDTA	NTA	
						lgβ ₁	lgβ ₂
Ag ⁺	7.32			6.88	6.71	5.16	14.61 14.39
Al ³⁺	16.3	19.5	18.6	13.9	14.3	11.4	
Ba ²⁺	7.86	8.69	8.87	8.41	6.3	4.82	
Be ²⁺	9.2	11.51				7.11	
Bi ³⁺	27.94	32.3	35.6		22.3	17.5	
Ca ²⁺	10.69	13.20	10.83	10.97	8.3	6.41	
Cd ²⁺	16.46	19.93	19.2	16.7	13.3	9.83	
Co ²⁺	16.31	19.62	19.27	12.39	14.6	10.38	
Co ³⁺	36				37.4	6.84	
Cr ³⁺	23.4					6.23	
Cu ²⁺	18.80	22.00	21.55	17.71	17.6	12.96	
Fe ²⁺	14.32	19.0	16.5	11.87	12.3	8.33	
Fe ³⁺	25.1	30.1	28.0	20.5	19.8	15.9	
Ga ³⁺	20.3	23.2	25.54		16.9	13.6	
Hg ²⁺	21.7	25.00	26.70	23.2	20.30	14.6	
In ³⁺	25.0	28.8	29.0		20.2	16.9	

续表

金属离子	lgK						
	EDTA	DCyTA	DTPA	EGTA	HEDTA	NTA	
						lgβ ₁	lgβ ₂
Li ⁺	2.79					2.51	
Mg ²⁺	8.7	11.02	9.30	5.21	7.0	5.41	
Mn ²⁺	13.87	17.48	15.60	12.28	10.9	7.44	
Mo(V)	~28						
Na ⁺	1.66						1.22
Ni ²⁺	18.62	20.3	20.32	13.55	17.3	11.53	16.42
Pb ²⁺	18.04	20.38	18.80	14.71	15.7	11.39	
Pd ²⁺	18.5						
Sc ³⁺	23.1	26.1	24.5	18.2			24.1
Sn ²⁺	22.11						
Sr ²⁺	8.73	10.59	9.77	8.50	6.9	4.98	
Th ⁴⁺	23.2	25.6	28.78				
TiO ²⁺	17.3						
Ti ³⁺	37.8	38.3				20.9	32.5
U ⁴⁺	25.8	27.6	7.69				
VO ²⁺	18.8	20.1					
Y ³⁺	18.09	19.85	22.13	17.16	14.78	11.41	20.43
Zn ²⁺	16.50	19.37	18.40	12.7	14.7	10.67	14.29
Zr ⁴⁺	29.5		35.8			20.8	
稀土元素	16~20	17~22	19		13~16	10~12	

EDTA: 乙二胺四乙酸

DCyTA(或 DCTA, CyDTA): 1,2-二胺基环己烷四乙酸

DTPA: 二乙基三胺五乙酸

EGTA: 乙二醇二乙醚二胺四乙酸

HEDTA: N- β -羟基乙基乙二胺三乙酸

NTA: 氮三乙酸

表 10 EDTA 的 lg $\alpha_{Y(H)}$ 值

pH	lg $\alpha_{Y(H)}$	pH	lg $\alpha_{Y(H)}$	pH	lg $\alpha_{Y(H)}$	pH	lg $\alpha_{Y(H)}$	pH	lg $\alpha_{Y(H)}$
0.0	23.64	0.5	20.75	1.0	18.01	1.5	15.55	2.0	13.51
0.1	23.06	0.6	20.18	1.1	17.49	1.6	15.11	2.1	13.16
0.2	22.47	0.7	19.62	1.2	16.98	1.7	14.68	2.2	12.82
0.3	21.89	0.8	19.08	1.3	16.49	1.8	14.27	2.3	12.50
0.4	21.32	0.9	18.54	1.4	16.02	1.9	13.88	2.4	12.19

续表

pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$
2.5	11.90	4.5	7.44	6.5	3.92	8.5	1.77	10.5	0.20
2.6	11.62	4.6	7.24	6.6	3.79	8.6	1.67	10.6	0.16
2.7	11.35	4.7	7.04	6.7	3.67	8.7	1.57	10.7	0.13
2.8	11.09	4.8	6.84	6.8	3.55	8.8	1.48	10.8	0.11
2.9	10.84	4.9	6.65	6.9	3.43	8.9	1.38	10.9	0.09
3.0	10.60	5.0	6.45	7.0	3.32	9.0	1.28	11.0	0.07
3.1	10.37	5.1	6.26	7.1	3.21	9.1	1.19	11.1	0.06
3.2	10.14	5.2	6.07	7.2	3.10	9.2	1.10	11.2	0.05
3.3	9.92	5.3	5.88	7.3	2.99	9.3	1.01	11.3	0.04
3.4	9.70	5.4	5.69	7.4	2.88	9.4	0.92	11.4	0.03
3.5	9.48	5.5	5.51	7.5	2.78	9.5	0.83	11.5	0.02
3.6	9.27	5.6	5.33	7.6	2.68	9.6	0.75	11.6	0.02
3.7	9.06	5.7	5.15	7.7	2.57	9.7	0.67	11.7	0.02
3.8	8.85	5.8	4.98	7.8	2.47	9.8	0.59	11.8	0.01
3.9	8.65	5.9	4.81	7.9	2.37	9.9	0.52	11.9	0.01
4.0	8.44	6.0	4.65	8.0	2.27	10.0	0.45	12.0	0.01
4.1	8.24	6.1	4.49	8.1	2.17	10.1	0.39	12.1	0.01
4.2	8.04	6.2	4.34	8.2	2.07	10.2	0.33	12.2	0.005
4.3	7.84	6.3	4.20	8.3	1.97	10.3	0.28	13.0	0.000 8
4.4	7.64	6.4	4.06	8.4	1.87	10.4	0.24	13.9	0.000 1

表 11 一些络合剂的 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值

络合剂 \ pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
DCTA*	23.77	19.79	15.91	12.54	9.95	7.87	6.07	4.75	3.71	2.70	1.71	0.78	0.18
EGTA	22.96	19.00	15.31	12.48	10.33	8.31	6.31	4.32	2.37	0.78	0.12	0.01	0.00
DTPA	28.06	23.09	18.45	14.61	11.58	9.17	7.10	5.10	3.19	1.64	0.62	0.12	0.01
氨三乙酸	16.80	13.80	10.84	8.24	6.75	5.70	4.70	3.70	2.70	1.71	0.78	0.18	0.02
乙酰丙酮	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.04	0.30	0.04	0.00	
草酸盐	5.45	3.62	2.26	1.23	0.41	0.06	0.00						
氰化物	9.21	8.21	7.21	6.21	5.21	4.21	3.21	2.21	1.23	0.42	0.06	0.01	0.00
氟化物	3.18	2.18	1.21	0.40	0.06	0.01	0.00						

* 又称 CDTA 或 CyDTA, 为羧基络合剂的一种。

表 12 金属离子的 $\lg a_{M(OH)}$ 值

金属离子	I $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag(I)	0.1											0.1	0.5	2.3	5.1
Al(III)	2					0.4	1.3	5.3	9.3	13.3	17.3	21.3	25.3	29.3	33.3
Ba(II)	0.1													0.1	0.5
Bi(III)	3	0.1	0.5	1.4	2.4	3.4	4.4	5.4							
Ca(II)	0.1													0.3	1.0
Cd(II)	3									0.1	0.5	2.0	4.5	8.1	12.0
Ce(IV)	1~2	1.2	3.1	5.1	7.1	9.1	11.1	13.1							
Cu(II)	0.1								0.2	0.8	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7
Fe(II)	1									0.1	0.6	1.5	2.5	3.5	4.5
Fe(III)	3			0.4	1.8	3.7	5.7	7.7	9.7	11.7	13.7	15.7	17.7	19.7	21.7
Hg(II)	0.1			0.5	1.9	3.9	5.9	7.9	9.9	11.9	13.9	15.9	17.9	19.9	21.9
La(III)	3										0.3	1.0	1.9	2.9	3.9
Mg(II)	0.1											0.1	0.5	1.3	2.3
Ni(II)	0.1									0.1	0.7	1.6			
Pb(II)	0.1							0.1	0.5	1.4	2.7	4.7	7.4	10.4	13.4
Th(IV)	1				0.2	0.8	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
Zn(II)	0.1									0.2	2.4	5.4	8.5	11.8	15.5

表 13 校正酸效应、水解效应及生成酸式或碱式络合物效应后 EDTA 络合物的条件稳定常数

pH \ 离子	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag ⁺					0.7	1.7	2.8	3.9	5.0	5.9	6.8	7.1	6.8	5.0	2.2
Al ³⁺			3.0	5.4	7.5	9.6	10.4	8.5	6.6	4.5	2.4				
Ba ²⁺						1.3	3.0	4.4	5.5	6.4	7.3	7.7	7.8	7.7	7.3
Bi ³⁺	1.4	5.3	8.6	10.6	11.8	12.8	13.6	14.0	14.1	14.0	13.9	13.3	12.4	11.4	10.4
Ca ²⁺					2.2	4.1	5.9	7.3	8.4	9.3	10.2	10.6	10.7	10.4	9.7
Cd ²⁺		1.0	3.8	6.0	7.9	9.9	11.7	13.1	14.2	15.0	15.5	14.4	12.0	8.4	4.5
Co ²⁺		1.0	3.7	5.9	7.8	9.7	11.5	12.9	13.9	14.5	14.7	14.1	12.1		
Cu ²⁺		3.4	6.1	8.3	10.2	12.2	14.0	15.4	16.3	16.6	16.6	16.1	15.7	15.6	15.6
Fe ²⁺			1.5	3.7	5.7	7.7	9.5	10.9	12.0	12.8	13.2	12.7	11.8	10.8	9.8
Fe ³⁺	5.1	8.2	11.5	13.9	14.7	14.8	14.6	14.1	13.7	13.6	14.0	14.3	14.4	14.4	14.4
Hg ²⁺	3.5	6.5	9.2	11.1	11.3	11.3	11.1	10.5	9.6	8.8	8.4	7.7	6.8	5.8	4.8
La ³⁺			1.7	4.6	6.8	8.8	10.6	12.0	13.1	14.0	14.6	14.3	13.5	12.5	11.5

表 15 标准电极电势
(18~25℃)

半 反 应	E^{\ominus}/V
$F_2(\text{气}) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	3.06
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(\text{固}) + 2H_2O$	1.695
$PbO_2(\text{固}) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(\text{固}) + 2H_2O$	1.685
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1.64
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.61
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	1.60
$HBrO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + H_2O$	1.59
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Au(\text{III}) + 3e^- \rightleftharpoons Au$	1.50
$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1.49
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1.47
$PbO_2(\text{固}) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455
$HIO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + H_2O$	1.45
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1.45
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1.44
$Au(\text{III}) + 2e^- \rightleftharpoons Au(I)$	1.41
$Cl_2(\text{气}) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.359 5
$ClO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 4H_2O$	1.34
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$MnO_2(\text{固}) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$O_2(\text{气}) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1.19
$Br_2(\text{水}) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1.087
$NO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HNO_2$	1.07
$Br_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3Br^-$	1.05
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(\text{气}) + H_2O$	1.00

续表

半 反 应	E^{\ominus}/V
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.00
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.99
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.89
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0.88
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuI}(\text{固})$	0.86
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.845
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.80
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.799 5
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.793
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0.76
$\text{O}_2(\text{气}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.682
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{As} + 4\text{OH}^-$	0.68
$2\text{HgCl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固}) + 2\text{Cl}^-$	0.63
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{固}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.615 1
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_3(\text{固}) + 4\text{OH}^-$	0.588
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.564
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.559
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.545
$\text{I}_2(\text{固}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.534 5
$\text{Mo}(\text{VI}) + e^- \rightleftharpoons \text{Mo}(\text{V})$	0.53
$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52
$4\text{SO}_2(\text{水}) + 4\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.51
$\text{HgCl}_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	0.48
$2\text{SO}_2(\text{水}) + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0.40
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.337
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.337
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0.32
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.267 6
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.248
$\text{AgCl}(\text{固}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222 3
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0.212
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{水}) + \text{H}_2\text{O}$	0.17
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.159
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.154
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{气})$	0.141

续表

半 反 应	E^\ominus / V
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0.139 5
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.1
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08
$\text{AgBr}(\text{固}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.071
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.067
$\text{TiOCl}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- + e^- \rightleftharpoons \text{TiCl}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.09
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136
$\text{AgI}(\text{固}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.152
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.246
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277
$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.336 0
$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{In}$	-0.345
$\text{PbSO}_4(\text{固}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.355 3
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0.366
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3$	-0.38
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}$	-0.40
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.41
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440
$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.48
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.50
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{SbH}_3$	-0.51
$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0.54
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.56
$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0.57
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.58
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0.66
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.67
$\text{Ag}_2\text{S}(\text{固}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.69
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.91
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.91
$\text{Se} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	-0.92

续表

半 反 应	E^{\ominus}/V
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0.93
$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0.97
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.182
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.216
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.35
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.87
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.89
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.90
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.042

表 16 某些氧化还原电对的条件电势($E^{\ominus'}$)

半 反 应	$E^{\ominus'}/V$	介 质
$\text{Ag}(\text{II}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1.927	$4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$
$\text{Ce}(\text{IV}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{III})$	1.74	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$
	1.44	$0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$
	1.28	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$
	1.84	$3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.84	$3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$
$\text{Co}(\text{乙二胺})_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{乙二胺})_3^{2+}$	-0.2	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KNO}_3 +$ $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{乙二胺}$
$\text{Cr}(\text{III}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{II})$	-0.40	$5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.08	$3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$
	1.15	$4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$
	1.025	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$
	-0.12	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	0.767	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$
	0.71	$0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$
	0.68	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$
	0.68	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$
	0.46	$2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{Fe}(\text{EDTA})^- + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{EDTA})^{2-}$	0.51	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl} - 0.25$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$
	0.12	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$ $\text{pH} \approx 4-6$

续表

半 反 应	E^{\ominus}/V	介 质
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.56	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$
$\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{FeO}_2^- + 4\text{OH}^-$	0.55	$10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.544 6	$0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{I}_2(\text{水}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.627 6	$0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.45	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$
$\text{SnCl}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.14	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$
$\text{Sb(V)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sb(III)}$	0.75	$3.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$
$\text{Sb(OH)}_6^- + 2e^- \rightleftharpoons \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.428	$3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.675	$10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$
$\text{Ti(IV)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti(III)}$	-0.01	$0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$
	0.12	$2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$
	-0.04	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$
	-0.05	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{Pb(II)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.32	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$

表 17 微溶化合物的溶度积(18~25℃, $I=0$)

微溶化合物	K_{sp}	pK_{sp}	微溶化合物	K_{sp}	pK_{sp}
AgAc	2×10^{-3}	2.7	BaCrO_4	1.2×10^{-10}	9.93
Ag_3AsO_4	1×10^{-22}	22.0	BaF_2	1×10^{-5}	6.0
AgBr	5.0×10^{-13}	12.30	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.3×10^{-8}	7.64
Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}	11.09	BaSO_4	1.1×10^{-10}	9.96
AgCl	1.8×10^{-10}	9.75	Bi(OH)_3	4×10^{-31}	30.4
Ag_2CrO_4	2.0×10^{-12}	11.71	BiOOH^{**}	4×10^{-10}	9.4
AgCN	1.2×10^{-16}	15.92	BiI_3	8.1×10^{-19}	18.09
AgOH	2.0×10^{-8}	7.71	BiOCl	1.8×10^{-31}	30.75
AgI	9.3×10^{-17}	16.03	BiPO_4	1.3×10^{-23}	22.89
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3.5×10^{-11}	10.46	Bi_2S_3	1×10^{-97}	97.0
Ag_3PO_4	1.4×10^{-16}	15.84	CaCO_3	2.9×10^{-9}	8.54
Ag_2SO_4	1.4×10^{-5}	4.84	CaF_2	2.7×10^{-11}	10.57
Ag_2S	2×10^{-49}	48.7	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.0×10^{-9}	8.70
AgSCN	1.0×10^{-12}	12.00	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2.0×10^{-29}	28.70
Al(OH)_3 无定形	1.3×10^{-33}	32.9	CaSO_4	9.1×10^{-6}	5.04
As_2S_3^*	2.1×10^{-22}	21.68	CaWO_4	8.7×10^{-9}	8.06
BaCO_3	5.1×10^{-9}	8.29	CdCO_3	5.2×10^{-12}	11.28

* 为下列平衡的平衡常数 $\text{As}_2\text{S}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HASO}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$ ** $\text{BiOOH} \quad K_{sp} = [\text{BiO}^+][\text{OH}^-]$

续表

微溶化合物	K_{sp}	pK_{sp}	微溶化合物	K_{sp}	pK_{sp}
$Cd_2[Fe(CN)_6]$	3.2×10^{-17}	16.49	HgS 红色	4×10^{-53}	52.4
$Cd(OH)_2$ 新析出	2.5×10^{-14}	13.60	黑色	2×10^{-52}	51.7
$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$	9.1×10^{-8}	7.04	$MgNH_4PO_4$	2×10^{-13}	12.7
CdS	8×10^{-27}	26.1	$MgCO_3$	3.5×10^{-3}	7.46
$CoCO_3$	1.4×10^{-13}	12.84	MgF_2	6.4×10^{-9}	8.19
$Co_2[Fe(CN)_6]$	1.8×10^{-15}	14.74	$Mg(OH)_2$	1.8×10^{-11}	10.74
$Co(OH)_2$ 新析出	2×10^{-15}	14.7	$MnCO_3$	1.8×10^{-11}	10.74
$Co(OH)_3$	2×10^{-44}	43.7	$Mn(OH)_2$	1.9×10^{-13}	12.72
$Co[Hg(SCN)_4]$	1.5×10^{-8}	5.82	MnS 无定形	2×10^{-10}	9.7
$\alpha-CoS$	4×10^{-21}	20.4	MnS 晶形	2×10^{-13}	12.7
$\beta-CoS$	2×10^{-25}	24.7	$NiCO_3$	6.6×10^{-9}	8.18
$Co_2(PO_4)_2$	2×10^{-35}	34.7	$Ni(OH)_2$ 新析出	2×10^{-15}	14.7
$Cr(OH)_3$	6×10^{-31}	30.2	$Ni_3(PO_4)_2$	5×10^{-31}	30.3
$CuBr$	5.2×10^{-9}	8.28	$\alpha-NiS$	3×10^{-19}	18.5
$CuCl$	1.2×10^{-3}	5.92	$\beta-NiS$	1×10^{-24}	24.0
$CuCN$	3.2×10^{-20}	19.49	$\gamma-NiS$	2×10^{-26}	25.7
CuI	1.1×10^{-12}	11.96	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}	13.13
$CuOH$	1×10^{-14}	14.0	$PbCl_2$	1.6×10^{-5}	4.79
Cu_2S	2×10^{-48}	47.7	$PbClF$	2.4×10^{-9}	8.62
$CuSCN$	4.8×10^{-15}	14.32	$PbCrO_4$	2.8×10^{-13}	12.55
$CuCO_3$	1.4×10^{-10}	9.86	PbF_2	2.7×10^{-8}	7.57
$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}	19.66	$Pb(OH)_2$	1.2×10^{-15}	14.93
CuS	6×10^{-36}	35.2	PbI_2	7.1×10^{-9}	8.15
$FeCO_3$	3.2×10^{-11}	10.50	$PbMoO_4$	1×10^{-13}	13.0
$Fe(OH)_2$	8×10^{-16}	15.1	$Pb_3(PO_4)_2$	8.0×10^{-43}	42.10
FeS	6×10^{-18}	17.2	$PbSO_4$	1.6×10^{-8}	7.79
$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}	37.4	PbS	8×10^{-28}	27.9
$FePO_4$	1.3×10^{-22}	21.89	$Pb(OH)_4$	3×10^{-66}	65.5
$Hg_2Br_2^*$	5.8×10^{-23}	22.24	$Sb(OH)_3$	4×10^{-42}	41.4
Hg_2CO_3	8.9×10^{-17}	16.05	Sb_2S_3	2×10^{-93}	92.8
Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}	17.88	$Sn(OH)_2$	1.4×10^{-23}	27.85
$Hg_2(OH)_2$	2×10^{-24}	23.7	SnS	1×10^{-25}	25.0
Hg_2I_2	4.5×10^{-29}	28.35	$Sn(OH)_4$	1×10^{-56}	56.0
Hg_2SO_4	7.4×10^{-7}	6.13	SnS_2	2×10^{-27}	26.7
Hg_2S	1×10^{-47}	47.0	$SrCO_3$	1.1×10^{-10}	9.96
$Hg(OH)_2$	3.0×10^{-25}	25.52	$SrCrO_4$	2.2×10^{-5}	4.65

* $(Hg_2)_mX_n: K_{sp} = [Hg_2^{2+}]^m [X^{-2m/n}]^n$

续表

微溶化合物	K_{sp}	pK_{sp}	微溶化合物	K_{sp}	pK_{sp}
SrF_2	2.4×10^{-9}	8.61	$ZnCO_3$	1.4×10^{-11}	10.84
$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	1.6×10^{-7}	6.80	$Zn_2[Fe(CN)_6]$	4.1×10^{-16}	15.39
$Sr_3(PO_4)_2$	4.1×10^{-28}	27.39	$Zn(OH)_2$	1.2×10^{-17}	16.92
$SrSO_4$	3.2×10^{-7}	6.49	$Zn_3(PO_4)_2$	9.1×10^{-33}	32.04
$Ti(OH)_3$	1×10^{-40}	40.0	ZnS	2×10^{-22}	21.7
$TiO(OH)_2^*$	1×10^{-29}	29.0			

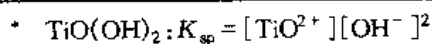


表 18 相对原子质量表
(1995 年国际原子量)

元素	符号	相对原子质量	元素	符号	相对原子质量	元素	符号	相对原子质量
银	Ag	107.87	铪	Hf	178.49	铷	Rb	85.468
铝	Al	26.982	汞	Hg	200.59	铽	Re	186.21
氩	Ar	39.948	钬	Ho	164.93	铑	Rh	102.91
砷	As	74.922	碘	I	126.90	钌	Ru	101.07
金	Au	196.97	铟	In	114.82	硫	S	32.066
硼	B	10.811	铱	Ir	192.22	锑	Sb	121.76
钡	Ba	137.33	钾	K	39.098	钪	Sc	44.956
铍	Be	9.0122	氪	Kr	83.80	硒	Se	78.96
铋	Bi	208.98	镧	La	138.91	硅	Si	28.086
溴	Br	79.904	锂	Li	6.941	钐	Sm	150.36
碳	C	12.011	镥	Lu	174.97	锡	Sn	118.71
钙	Ca	40.078	镁	Mg	24.305	锶	Sr	87.62
镉	Cd	112.41	锰	Mn	54.938	钽	Ta	180.95
铈	Ce	140.12	钼	Mo	95.94	铥	Tb	158.9
氯	Cl	35.453	氮	N	14.007	碲	Te	127.60
钴	Co	58.933	钠	Na	22.990	钍	Th	232.04
铬	Cr	51.996	铌	Nb	92.906	铊	Tl	204.38
铯	Cs	132.91	钹	Nd	144.24	铀	Ti	238.03
铜	Cu	63.546	氖	Ne	20.180	镧	Tm	168.93
镝	Dy	162.50	镍	Ni	58.693	铈	U	238.03
铒	Er	167.26	镎	Np	237.05	钒	V	50.942
铕	Eu	151.96	氧	O	15.999	钨	W	183.84
氟	F	18.998	锇	Os	190.23	氙	Xe	131.29
铁	Fe	55.845	磷	P	30.974	钇	Y	88.906
镓	Ga	69.723	铅	Pb	207.2	镱	Yb	173.04
钆	Gd	157.25	钯	Pd	106.42	锌	Zn	65.39
锗	Ge	72.61	镨	Pr	140.91	锆	Zr	91.224
氢	H	1.0079	铂	Pt	195.08			
氦	He	4.0026	镭	Ra	226.03			

表 19 常见化合物的摩尔质量表

Ag_3AsO_4	462.52	CaCO_3	100.09	Cu_2O	143.09
AgBr	187.77	CaC_2O_4	128.10	CuS	95.61
AgCl	143.32	CaCl_2	110.99	CuSO_4	159.60
AgCN	133.89	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	219.08	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.68
AgSCN	165.95	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236.15		
Ag_2CrO_4	331.73	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74.09	FeCl_2	126.75
AgI	234.77	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310.18	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198.81
AgNO_3	169.87	CaSO_4	136.14	FeCl_3	162.21
AlCl_3	133.34	CdCO_3	172.42	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270.30
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	241.43	CdCl_2	183.32	$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	213.00	CdS	144.47		482.18
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.13	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	332.24	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	241.86
Al_2O_3	101.96	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	404.30	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.00
$\text{Al}(\text{OH})_3$	78.00	CoCl_2	129.84	FeO	71.846
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	342.14	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.93	Fe_2O_3	159.69
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	666.41	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	132.94	Fe_3O_4	231.54
As_2O_3	197.84	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.03	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	106.87
As_2O_5	229.84	CoS	90.99	FeS	87.91
As_2S_3	246.02	CoSO_4	154.99	Fe_2S_3	207.87
		$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	281.10	FeSO_4	151.90
BaCO_3	197.34	$\text{Co}(\text{NH}_2)_2$	60.06	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278.01
BaC_2O_4	225.35	CrCl_3	158.35	$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
BaCl_2	208.24	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266.45	$\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392.13
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244.27	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	238.01		
BaCrO_4	253.32	Cr_2O_3	151.99	H_3AsO_3	125.94
BaO	153.33	CuCl	98.999	H_3AsO_4	141.94
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	171.34	CuCl_2	134.45	H_3BO_3	61.83
BaSO_4	233.39	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170.48	HBr	80.912
BiCl_3	315.34	CuSCN	121.62	HCN	27.026
BiOCl	260.43	CuI	190.45	HCOOH	46.026
		$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187.56	CH_3COOH	60.052
CO_3	44.01	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241.60	H_2CO_3	62.025
CaO	56.08	CuO	79.545	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	90.035

续表

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126.07	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.18	MnS	87.00
HCl	36.461	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	329.25	MnSO_4	151.00
HF	20.006	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	368.35	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	223.06
HI	127.91	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot$	503.24		
HIO_3	175.91	$12\text{H}_2\text{O}$		NO	30.006
HNO_3	63.013	$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146.14	NO_2	46.006
HNO_3	47.013	$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot$	254.19	NH_3	17.03
H_2O	18.015	$2\text{H}_2\text{O}$		$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	77.083
H_2O_2	34.015	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	188.18	NH_4Cl	53.491
H_3PO_4	97.995	KHSO_4	136.16	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	96.086
H_2S	34.08	KI	166.00	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	124.10
H_2SO_3	82.07	KIO_3	214.00	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{OC}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
H_2SO_4	98.07	$\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$	389.91		142.11
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	252.63	KMnO_4	158.03	NH_4SCN	76.12
HgCl_2	271.50	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot$	282.22	NH_4HCO_3	79.055
Hg_2Cl_2	472.09	$4\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	196.01
HgI_2	454.40	KNO_3	101.10	NH_4NO_3	80.043
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	525.19	KNO_3	85.104	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132.06
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot$	561.22	K_2O	94.196	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	68.14
$2\text{H}_2\text{O}$		KOH	56.106	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.13
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	324.60	K_2SO_4	174.25	NH_4VO_3	116.98
HgO	216.59	MgCO_3	84.314	Na_3AsO_3	191.89
HgS	232.65	MgCl_2	95.211	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	201.22
HgSO_4	296.65	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203.30	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381.37
Hg_2SO_4	497.24	MgC_2O_4	112.33	NaBiO_3	279.97
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot$	474.38	$\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41	NaCN	49.007
$12\text{H}_2\text{O}$		MgNH_4PO_4	137.32	NaSCN	81.07
KBr	119.00	MgO	40.304	Na_2CO_3	105.99
KBrO_3	167.00	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58.32	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286.14
KCl	74.551	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	222.55	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	134.00
KClO_3	122.55	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246.47	CH_3COONa	82.034
KClO_4	138.55	MnCO_3	114.95	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
KCN	65.116	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	197.91		136.08
KSCN	97.18	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	287.04	NaCl	58.443
K_2CO_3	138.21	MnO	70.937	NaClO	74.442
K_2CrO_4	194.19	MnO_2	86.937	NaHCO_3	84.007

续表

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	358.14	PbCrO_4	323.20	SnO_2	150.71
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372.24	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	325.30	SnS	150.776
NaNO_2	68.995	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		SrCO_3	147.63
NaNO_3	84.995		379.30	SrC_2O_4	175.64
Na_2O	61.979	PbI_2	461.00	SrCrO_4	203.61
Na_2O_2	77.978	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331.20	$\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$	211.63
NaOH	39.997	PbO	223.20	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	283.69
Na_3PO_4	163.94	PbO_2	239.20	SrSO_4	183.68
Na_2S	78.04	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	811.54		
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	240.18	PbS	239.30	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Na_2SO_3	126.04	PbSO_4	303.30		424.15
Na_2SO_4	142.04				
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$	158.10	SO_3	80.06	ZnCO_3	125.39
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248.17	SO_3	64.06	ZnC_2O_4	153.40
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.69	SbCl_3	228.11	ZnCl_2	136.29
NiO	74.69	SbCl_5	299.02	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	183.47
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.79	Sb_2O_3	291.50	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
NiS	90.75	Sb_3S_3	339.68		219.50
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280.85	SiF_4	104.08	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	189.39
		SiO_2	60.084	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.48
P_2O_3	141.94	SnCl_2	189.62	ZnO	81.38
PbCO_3	267.20	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225.65	ZnS	97.44
PbC_2O_4	295.22	SnCl_4	260.52	ZnSO_4	161.44
PbCl_2	278.10	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	350.596	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287.54

主题索引

二 划		异常值的取舍	255
		亚砷酸钠 - 亚硝酸钠法	169
t 分布曲线	249	同离子效应	178
四 划		共沉淀	189
		有机沉淀剂	196
化学计量点	16	吸光光度法	214
分辨效应	80	多元络合物	223
分布分数	34	交换容量	284
分光光度计	219	交联度	284
双波长吸光光度法	235	回归分析法	262
分配系数	277	回收率	272
分配比	277	七 划	
无定形沉淀	185	返滴定法	17
气浮分离法	292	间接滴定法	17
反相色谱分离法	291	系统误差	12
毛细管电泳分离法	301	极值误差	261
五 划		条件稳定常数	102
		条件电势	137
正态分布	246	均匀沉淀法	195
对照试验	266	沉淀滴定法	200
平衡常数	33	佛尔哈德法	201
电荷平衡	38	条件摩尔吸光系数	218
对数图解法	51	陈化	193
平均配位数	95	沉淀分离法	272
目视比色法	219	纸上色谱分离法	289
示差吸光光度法	232	固相微萃取分离法	295
六 划			
有效数字	13		

八 划		弱酸的强化	75
直接滴定法	17	氧化还原滴定法	136
物质的量浓度	19	氧化还原指示剂	144
空白试验	266	高锰酸钾法	158
表面吸附	189	盐效应	179
拉平效应	80	继沉淀	191
物料平衡	37	换算因数	199
质子条件	39	莫尔法	200
质子参考水平	40	朗伯 - 比尔定律	217
终点误差	16	桑德尔灵敏度	218
非水溶液中的酸碱反应	79	离子交换分离法	282
金属离子指示剂	104	离子交换树脂的亲合力	285
金属离子缓冲溶液	103	离子交换树脂	283
法扬司法	202	十一划	
试样的制备	5	基准物质	17
试样的分解	6	偏差	11
九 划		副反应系数	97
标准溶液	18	液 - 液萃取分离法	276
标准偏差	242	萃取体系	279
显著性检验	251	萃取百分率	278
相关系数	263	随机误差	12
活度系数	31	液相色谱分离法	288
络合物的稳定常数	92	液膜萃取分离法	299
络合滴定法	87	十二划	
络合效应	100	置换滴定法	17
络合掩蔽法	119	缓冲溶液	56
诱导反应	143	硫酸铈法	167
显色指示剂	144	晶形沉淀	185
重铬酸钾法	161	等吸收点	235
重量分析法	175	超临界流体萃取分离法	297
显色剂	221	十三划	
显色条件	224	简单配位络合物	87
挥发和蒸馏分离法	275	催化反应	142
十 划		碘量法	163
准确度	9	溴酸钾法	168

溶解度	176	酸碱滴定法	30
溶度积常数	178	酸碱指示剂	63
微波萃取分离法	303	酸效应	97
		熔融法	6
十四划		十五划以上	
滴定度	19		
滴定分数	66	摩尔吸收系数	218
滴定剂	16	螯合物	88
滴定终点	16	凝乳状沉淀	185
精密度	9	薄层色谱分离法	290