

普通高等教育“十五”国家级规划教材

分析化学

(第五版)

华东理工大学化学系
四川大学化工学院 编

高等教育出版社

内容提要

本书是普通高等教育“十五”国家级规划教材,是根据近年来分析化学的学科进展和教材使用情况,在第四版(署名为:华东理工大学分析化学教研组,成都科学技术大学分析化学教研组)的基础上修订而成的。

本书保持了原有的基本框架和重要基础知识,精简了酸碱滴定法和配位滴定法的内容,简化了某些计算及公式推导,适当加强了数据处理和仪器分析的内容,并扩展和增加了某些波谱分析的介绍。

本书可作为高等学校工科分析化学课程的教材,也可供相关工作人员参考。

与本书配套的分析化学电子教案和网络课程由高等教育出版社同时出版发行。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 华东理工大学化学系, 四川大学化工学院
编. —5 版. —北京: 高等教育出版社, 2003. 6

ISBN 7 - 04 - 011897 - 1

.分... . 华... 四... .分析化学 - 高
等学校—教材 . 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 035481 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 64054588
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100011	网 址	http:// www .hep .edu .cn
总 机	010 - 82028899		http:// www .hep .com .cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷			
开 本	787 × 960 1/16	版 次	年 月第 1 版
印 张	29		年 月第 5 版
字 数	540 000	印 次	年 月第 次印刷
		定 价	30.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

策划编辑	刘啸天
责任编辑	杨树东
责任绘图	朱 静
封面设计	于 涛
版式设计	陆瑞红
责任校对	王效珍
责任印制	

第五版修订说明

近年来,无论是国内外的分析化学学科,还是我国的高等教育事业都出现了长足的发展,作为高等学校中理工科专业的基础课程——分析化学,必须适应形势的变化,尽力满足新形势下对人才的培养要求。为此,结合分析化学的学科进展、本书第四版的使用情况反馈,并且吸取各兄弟院校在教学改革中的实践经验,对第四版进行修订。

本次修订的原则是:适应发展需要,体现学科进展,提高素质能力,加强实践应用。

修订者对第四版主要做了以下的工作:绪论一章重新改写了“分析化学的任务和作用”,试图从分析化学是一门以多学科为基础的综合性的科学的角度,阐明其任务和作用;从分析化学面临的新课题、新要求,扼要介绍分析化学的进展。原绪论中有关误差与数据处理部分另立为第二章,补充了用 Grubbs 法检验离群值,判断是否存在系统误差的方法及标准曲线的回归分析法。滴定分析一章对滴定度与物质的量浓度的关系做了进一步的说明,并删去“活度与活度系数”一节。酸碱滴定法,重点讲清强碱滴定强酸的滴定曲线,对强碱滴定弱酸的情况,仅指出计算思路,不再列式计算;删去“终点误差”一节;原“线性滴定法简介”一节,精简成三小段,附于多元酸碱滴定之后。配位滴定法一章中,删去滴定曲线的计算;突出配位滴定中适宜 pH 条件控制的讨论;增加配位滴定的应用示例。氧化还原滴定法对滴定过程中电极电位的计算做了简化;增加应用示例;选择更有代表性的例题替换原有例题。进一步精简重量分析法和沉淀滴定法的内容,并将二者合并为一章;删去“沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧”一节。电位滴定法补充介绍一些新型膜电极。吸光光度法删去朗伯-比尔定律的推导,增加紫外吸收光谱法简介。原子吸收光谱法一章精简了叙述内容,增加 ICP 发射光谱简介。气相色谱分析法一章,增加毛细管柱气相色谱法;扩展了高效液相色谱分析法简介;删去“利用文献保留数据(相对保留值和 Kovats 指数)的定性鉴定”。新增写“波谱分析法简介”一章,介绍红外光谱、核磁共振波谱和有机质谱的基础知识;提供有关的结构信息,并举例说明波谱的综合应用,增加了全书有机化合物分析的比重。将“定量分析中的分离方法”一章改为“分析化学中的分离与富集方法”,增加“现代分离技术简介”一节,简要介绍固相萃

取、液膜分离法和超临界流体萃取等三种分离、富集的新技术。定量分析的一般步骤做了适当精简。经过上述内容调整后,化学分析部分有所削减,仪器分析部分增添了新内容,比重也有所增加,但全书的篇幅增加不多。

此外,在化学分析各章中,以黑体字标出该章的学习重点所在,指导读者自学掌握。为增加读者对标准方法的了解,树立依法进行质量监督、检验的思想,在介绍分析方法应用示例时,多处援引国家标准(GB)的编号,为读者今后选用分析方法时提供权威、实用的依据。对思考题、习题作了部分增删,以更加符合教学要求。对书末的索引,在编排上更加合理、醒目,便于读者检索使用。

参加本次修订工作的有:华东理工大学邵令娴(第十一章)、朱明华(第十三章)、张济新(第一、四、七章)、苏克曼(第十二章)、王燕(第五章)和张波(第三章),由张济新统稿;四川大学黄文辉(第二、八、十四章)、刘齐敏(第六章)、梁冰(第九章)和朱晓帆(第十章),由黄文辉统稿。本书修订过程中得到有关领导和教研组诸同事的支持。两校写出修订初稿后,进行了相互传阅、切磋。

顺便说明,本书第四版署名为:华东理工大学分析化学教研组,成都科学技术大学分析化学教研组。由于学校校名和体制的变动,本版的署名改为:华东理工大学化学系,四川大学化工学院。另外,与本书配套的分析化学电子教案和网络课程由高等教育出版社同时出版发行。

修订稿承蒙华南理工大学郭璇华教授审阅,对书稿提出了建设性的意见和建议,修订者对此致以衷心的感谢。

诚挚欢迎读者对书中不妥之处不吝提出批评、建议,修订者对此表示谢忱。

修订者

2003年1月

第四版修订说明

本书第三版自 1989 年出版发行后,受到许多兄弟院校分析化学教师的重视,他们把使用本教材过程中的体会,发现的不妥之处,以及改进的意见等以通信的方式或在有关的教学研讨会上与本书编者进行了交流、探讨。对关心这本教材,提出宝贵意见的同志们,编者表示由衷的感谢。本版是根据工科化学课程教学指导委员会 1993 年修订的“分析化学课程教学基本要求”,参照各兄弟院校提出的意见和建议,结合编者的教学实践,对第三版进行修订的。

本次修订的原则是:突出重点,内容简明;结合实际,重视应用;培养能力,引导思考;力求文字通顺,便于学生自学。

在第三版的基础上,主要做了如下的修订工作:改写“分析化学进展”,使该小节内容贴近分析化学学科的发展。删去“平均值的标准偏差”的内容。贯彻国家法定计量单位制,在“滴定分析计算”中,除原有的考虑化学反应式中反应物系数比的计算方法外,增加以分子、离子的某种特定组合为基本单元的浓度表示法,如 $c_{\frac{1}{2}}^1 \text{H}_2\text{SO}_4$, $c_{\frac{1}{5}}^1 \text{KMnO}_4$, 和有关的计算原则与方法。在“酸碱溶液 pH 的计算”中,详细讨论了滴定分析中通常使用最多的一元弱酸和两性物质溶液的 pH 计算公式及合理简化的条件,而对强酸、多元酸及缓冲溶液的 pH 计算,仅列表说明计算公式及其简化使用的条件,以期突出重点,明确教学要求。在讨论几种酸碱滴定过程时,注意运用质子理论的观点,做到前后呼应。“线性滴定法”改写成“线性滴定法简介”。络合滴定法中,以副反应系数为思路,处理复杂体系的平衡问题,使读者了解副反应对主反应的影响情况,从中得出确定滴定反应条件的依据。对于金属离子指示剂改用列表的形式说明可指示的离子及使用条件,使教学要求更加明确。氧化还原滴定法一章,突出了副反应对条件电极电位条件平衡常数、反应进行的方向和完全程度的影响,增加了一般可逆对称反应 e_{q} 计算公式的推导。重量分析一章,在保持基本框架的情况下,对各部分内容作了不同程度的删节,其中有关具体操作的内容,删除较多。电位分析法一章增加了对新型传感器的介绍,补充了离子选择性电极的特性;删去极谱和库仑分析法内容。吸光光度法一章根据要求删去了红外、紫外、荧光及流动注射分析。原子吸收光谱法一章名词术语采用国家标准,对灵敏度、检出限给了新的解释,较详细地介绍了测量条件的选择。气相色谱分析法一章,突出了

简明特色,同时简要地补充了近年来仪器的发展情况。“定量分析中的分离方法”增加关于萃取效率的计算说明和列表介绍一些牌号的离子交换树脂的性能。定量分析一般步骤一章补充了取样的基本原则,增加微波溶样新技术及分析方法的选择原则等。

为了便于学生对基本知识的掌握程度和综合运用能力进行自测,引导学生勤于思考,除了例题、思考题和习题的数量有所增加外,在内容上也作了部分更新。

参加本次修订工作的有:华东理工大学邵令娴(第十一章)、朱明华(第十二章)、沈淑娟(第五章)、张济新(第三、四章)、陈玲君(第一、二章)和吴婉华(第七章),由张济新和邵令娴统稿;四川联合大学(成都科技大学)刘齐敏(第六章)、黄文辉(第八章)、郭绍书(第九章)、张义方(第十章)和张志仲(第十三章),由黄文辉统稿。本书修订过程中,也得到两校分析化学教研组诸同事的积极支持。两校写出修订初稿后,曾相互传阅,征求意见。

修订稿承蒙清华大学化学系郁鉴源老师审阅,并提出宝贵的意见和建议。对此,修订者谨致诚挚的谢忱。

修订者衷心欢迎读者对书中欠妥之处提出批评指正。

修订者

1994年3月

第三版修订说明

本书第二版自 1982 年出版以来,已过五载,这期间在分析化学教学方面发生了许多变化,主要变化有:(1) 通过教育思想的学习,广大教师对于知识与能力,教为主导与学为主体等关系都有了进一步的认识,教学法研究也开始受到重视;(2) 国家教委组织工科化学课程教学指导委员会于 1986 年制订了“分析化学课程教学基本要求”,它既可检查教学质量,又便于发挥教师的主观能动性;(3) 学生的基础水平较前提高,要求本课程的起点也须相应提高。鉴于上述变化,根据各兄弟院校在使用本教材中提出的意见和建议,结合编者的教学经验,对本书第二版进行了修订。

修订的指导思想是,删去与其他课程的不必要的重复部分,修改叙述不当之处,适当减小化学分析的比重,适当增加仪器分析内容,并加强化学分析与仪器分析的结合,在正文叙述和思考题、习题的编选上,注意启发性,培养学生思维能力,扩大学生视野,以期更加适合我国工科教育的特点。

这次在第二版基础上,主要作了如下的修订:全书采用了国家法定计量单位,不再使用分析工作中沿用了几十年的当量、当量浓度和毫克当量数相等的计算原则。酸碱滴定法中,加强了溶液中各种存在形式的分布曲线的讨论。并对滴定过程,尤其是多元酸和混合酸的滴定过程作较为深入的讨论;增加了从质子条件出发计算溶液 pH 值的内容;改写了线性滴定部分。络合滴定法中,以主反应和副反应的概念,讨论滴定体系中复杂的平衡关系,并通过适当地计算副反应系数说明副反应对主反应的影响。氧化还原滴定法中,删去了氧化还原反应的方向、次序等内容,从条件电极电位及其影响因素讨论有关问题,强调说明滴定的每一阶段达到平衡时,两个电对的电极电位相等,还增加了氧化还原滴定的预处理方法。在滴定分析的各章中,除了使用指示剂检测终点之外,都介绍了用物理或物理化学方法检测终点的途径,以使读者不囿于仅能使用指示剂的一种思考方式。吸光光度法中,增加了红外、紫外光区分光光度法及流动注射分析法简介。电位分析与其他电化学法中,重点讲明离子选择性电极的膜电位,离子浓(活)度的测定条件及其影响因素,对库仑分析和极谱分析也作了扼要介绍。原子吸收光谱法中,对一些专用名词,如特征浓度、特征含量、检出限的定义,特别是对灵敏度的概念作了新的标准化的解释。气相色谱分析中,

增加了色谱性能的有关常数和电子捕获检测器、火焰光度检测器,并对毛细管气相色谱和高效液相色谱作了简要介绍。定量分析的一般步骤一章,以误差为线索,阐述各分析步骤,增加了对分析结果的评价。

全书的思考题和习题在数量上有所增加,在选编中注意到启发思考、扩大知识面。对于相同类型的习题,仅在第一个题末给出答案,其余各题不再附答案,以锻炼学生的自信心。

本书由华东化工学院汪葆浚教授和成都科技大学高华寿教授担任主编。参加修订工作的有:华东化工学院邵令娴(第十一章)、朱明华(第十二章)、沈淑娟(第五、七章)、张济新(第三、四章)、陈玲君(第一、二章)和樊行雪(第三章中线性滴定部分),由邵令娴和张济新统稿;成都科技大学刘齐敏(第六章)、黄文辉(第八章)、郭绍书(第九章)、王万钧(第九章中紫外及红外光谱部分)、张义方(第十章及流动注射分析法)和张志仲(第十三章),由皮以 和黄文辉统稿。两校分析化学教研组的其他同志也积极为本书的修订提供宝贵意见。两校写出修订的初稿后,曾相互传阅,并进行了讨论。

修订稿由高等学校工科化学课程教学指导委员会委员宣国芳副教授初审,宋清教授复审,对书稿提出了宝贵的意见和建议,特此致谢。

衷心欢迎读者就本书中存在的不妥之处提出批评和建议,修订者对此表示感谢。

修订者

1988年4月

第二版修订说明

1978年出版的高等学校工科《分析化学》试用教材是根据1977年高等学校工科教材编写会议制订的编写大纲,按当时的教学情况编写的。几年来,学生的基础水平逐步提高,1980年教育部组织高等学校工科化学教材编审委员会重新修订了工科分析化学教学大纲,其中有些内容要求是1978年版试用教材中所没有的。现按照教学大纲,参照兄弟院校提出的意见,并根据我们两校在使用教材中的体会,对1978年版的《分析化学》进行了修订。

在修订过程中,对内容的增删均以1980年的工科分析化学教学大纲及1982年对教学大纲的补充说明为准则,力图做到保证基础,精选教材内容,按照学科的发展和教学的实际情况逐步更新教材内容,使之有利于培养和提高学生的思维能力和动手解决问题的能力。

在1978年第一版的基础上,主要作了如下的修订:适当增加有关误差和数据处理的内容;把各种滴定分析方法的共同性问题(如基本概念、滴定反应的条件、标准溶液和计算等)列为“滴定分析”一章;改写“酸碱滴定法”一章,删去原书中的弱电解质电离平衡及计算部分,以质子理论贯穿酸碱滴定法一章的教学,适当增加“非水溶液中的酸碱滴定”的内容,增加了“滴定误差”和“线性法确定酸碱滴定终点”两节;在“氧化还原法”一章中,进一步阐明克式量电位的意义,并注意运用克式量电位来说明滴定分析过程中的问题;将“沉淀分离”方法从“重量分析”中抽出,与其他分离方法合并为“定量分析中的分离方法”一章;采样及制备试样等另列“定量分析的一般步骤”一章;仪器分析部分在“比色分析及分光光度分析法”一章中,精简了紫外分光光度分析,对比尔定律的推导有所更新,对分光光度分析的应用略有增加;在“原子吸收分光光度分析法”一章中,简要介绍了氧屏蔽及氢化物原子化法;在“电位分析法”一章中讲清楚电位分析是根据电动势的测量来进行的,并将pH玻璃电极及各种离子选择性电极一并归入指示电极中叙述,对玻璃电极的膜电位和pH标度的意义作了更为清楚的阐述;对“气相色谱法”一章略作删节;原书的第十二章“几种仪器分析法的简介”,因目前各校尚无法执行,为保证基础、精选内容,现完全删除。

将第一版中所有关于实验的内容(包括天平、容量器皿和各种测定实验),经适当补充,编成实验教材,另册出版。

化学分析部分及第八、十三章由华东化工学院汪葆浚、邵令娴、朱明华、沈淑娟、张济新和陈玲君修订,并由邵令娴统稿;仪器分析部分由成都科技大学高华寿、郭绍书、黄文辉、张义方、王万钧和郭铭素修订,并由皮以 统稿;两校分析化学教研组的其他同志也参加了本书的部分修订工作。

修订稿由高等学校工科化学教材编审委员会委员韩葆玄同志初审,经工科分析化学教材编审小组复审。大连工学院、浙江大学、南京化工学院、北京化工学院与合肥工业大学等兄弟院校的分析化学教研组(室)对修订稿提出了宝贵的书面意见,特此一并致谢。

限于我们的政治思想水平、业务水平和教学经验,修订版中还有欠妥之处,欢迎读者提出批评和建议,不胜感谢。

修订者

1982年7月

目 录

1	绪论	1
	§ 1 - 1 分析化学的任务和作用	2
	§ 1 - 2 分析方法的分类	3
	化学分析方法 3 仪器分析方法 3	
	§ 1 - 3 分析化学的进展简况	5

2	误差及分析数据的统计处理	6
	§ 2 - 1 定量分析中的误差	7
	误差与准确度 7 偏差与精密度 8 准确度与精密度的关系 10	
	误差的分类及减免误差的方法 11 随机误差的分布服从正态分布 12	
	有限次测定中随机误差服从 t 分布 13 公差 16	
	§ 2 - 2 分析结果的数据处理	16
	可疑数据的取舍 16 平均值与标准值的比较(检查方法的准确度) 19	
	两个平均值的比较 20	
	§ 2 - 3 误差的传递	21
	系统误差的传递公式 21 随机误差的传递公式 22	
	§ 2 - 4 有效数字及其运算规则	22
	有效数字 22 修约规则 23 运算规则 24	
	§ 2 - 5 标准曲线的回归分析	24
	思考题	27
	习 题	27

3	滴定分析	29
	§ 3 - 1 滴定分析概述	30
	§ 3 - 2 滴定分析法的分类与滴定反应的条件	30
	§ 3 - 3 标准溶液	32
	§ 3 - 4 标准溶液浓度表示法	33
	物质的量浓度 33 滴定度 34	
	§ 3 - 5 滴定分析结果的计算	35

被测组分的物质的量 n_A 与滴定剂的物质的量 n_B 的关系	35	被测组分质量分数的计算	37	计算示例	38
思考题				41
习 题				41
<hr/>					
4	酸碱滴定法			43
	§ 4 - 1 酸碱平衡的理论基础			44
	酸碱质子理论	44	酸碱离解平衡		46
	§ 4 - 2 不同 pH 溶液中酸碱存在形式的分布情况——分布曲线			49
	§ 4 - 3 酸碱溶液 pH 的计算			52
	质子条件	52	一元弱酸(碱)溶液 pH 的计算		54
	两性物质溶液 pH 的计算				56
	其他酸碱溶液 pH 的计算				58
	思考题 4 - 1			62
	习 题 4 - 1			63
	§ 4 - 4 酸碱滴定终点的指示方法			64
	指示剂法	64	电位滴定法		70
	§ 4 - 5 一元酸碱的滴定			70
	强碱滴定强酸	70	强碱滴定弱酸		74
	强酸滴定弱碱				77
	§ 4 - 6 多元酸、混合酸和多元碱的滴定			78
	多元酸的滴定	78	混合酸的滴定		81
	多元碱的滴定				82
	思考题 4 - 2			84
	习 题 4 - 2			84
	§ 4 - 7 酸碱滴定法应用示例			85
	§ 4 - 8 酸碱标准溶液的配制和标定			89
	酸标准溶液	89	碱标准溶液		90
	§ 4 - 9 酸碱滴定法结果计算示例			91
	§ 4 - 10 非水溶液中的酸碱滴定			93
	溶剂的种类和性质	94	物质的酸碱性与溶剂的关系		94
	拉平效应和区分效应				95
	标准溶液和确定滴定终点的方法				96
	非水滴定的应用				97
	思考题 4 - 3			97
	习 题 4 - 3			98
<hr/>					
5	配位滴定法			102
	§ 5 - 1 概述			103
	§ 5 - 2 EDTA 与金属离子的配合物及其稳定性			105
	EDTA 的性质	105	EDTA 与金属离子的配合物		106

§ 5 - 3	外界条件对 EDTA 与金属离子配合物稳定性的影响	109
	EDTA 的酸效应及酸效应系数 $\gamma_{(H)}$	109
	金属离子的配位效应及其副反应系数 α_M	111
	条件稳定常数	111
	配位滴定中适宜 pH 条件的控制	112
§ 5 - 4	滴定曲线	114
§ 5 - 5	金属指示剂及其他指示终点的方法	115
	金属指示剂的性质和作用原理	116
	金属指示剂应具备的条件	116
	常用的金属指示剂	117
	其他指示终点的方法	119
§ 5 - 6	混合离子的分别滴定	120
	用控制溶液酸度的方法进行分别滴定	120
	用掩蔽和解蔽的方法进行分别滴定	122
	预先分离	125
	用其他配位剂滴定	126
§ 5 - 7	配位滴定的方式和应用	126
思考题		128
习 题		129
6	氧化还原滴定法	132
§ 6 - 1	氧化还原反应平衡	133
	条件电极电位	133
	外界条件对电极电位的影响	135
§ 6 - 2	氧化还原反应进行的程度	138
	条件平衡常数	138
	化学计量点时反应进行的程度	140
§ 6 - 3	氧化还原反应的速率与影响因素	140
§ 6 - 4	氧化还原滴定曲线及终点的确定	143
	氧化还原滴定曲线	143
	氧化还原滴定指示剂	148
§ 6 - 5	氧化还原滴定法中的预处理	150
	预氧化和预还原	150
	有机物的除去	150
§ 6 - 6	高锰酸钾法	152
	概述	152
	高锰酸钾标准溶液	153
	应用示例	154
§ 6 - 7	重铬酸钾法	156
	概述	156
	应用示例	157
§ 6 - 8	碘量法	158
	概述	158
	硫代硫酸钠标准溶液	160
	碘标准溶液	161
	应用示例	161
	费休法测定微量水分	163
§ 6 - 9	其他氧化还原滴定法	165
	硫酸铈法	165
	溴酸钾法	165
	亚砷酸钠 - 亚硝酸钠法	167
§ 6 - 10	氧化还原滴定结果的计算	167
思考题		170
习 题		171

7	重量分析法和沉淀滴定法	176
	§ 7 - 1 重量分析概述	177
	§ 7 - 2 重量分析对沉淀的要求	178
	对沉淀形式的要求 178 对称量形式的要求 178 沉淀剂的选择 179	
	§ 7 - 3 沉淀完全的程度与影响沉淀溶解度的因素	179
	沉淀平衡,溶度积 179 影响沉淀溶解度的因素 180	
	§ 7 - 4 影响沉淀纯度的因素	183
	共沉淀 184 后沉淀 185 获得纯净沉淀的措施 185	
	§ 7 - 5 沉淀的形成与沉淀的条件	186
	沉淀的形成 186 沉淀条件的选择 187	
	§ 7 - 6 重量分析的计算和应用示例	189
	重量分析结果的计算 189 应用示例 190	
	§ 7 - 7 沉淀滴定法概述	192
	§ 7 - 8 银量法滴定终点的确定	193
	摩尔法——用铬酸钾作指示剂 193 佛尔哈德法——用铁铵矾作指示剂 194	
	法扬司法——用吸附指示剂 195 电位滴定法 196	
	思考题	197
	习 题	197
<hr/>		
8	电位分析法	201
	§ 8 - 1 概述	202
	§ 8 - 2 参比电极	203
	甘汞电极 204 银 - 氯化银电极 205	
	§ 8 - 3 指示电极	206
	金属 - 金属离子电极 206 金属 - 金属难溶盐电极 207 汞电极 207	
	惰性金属电极 208 离子选择性电极 209	
	§ 8 - 4 电位测定法	219
	pH 的电位测定 219 离子活(浓)度的测定 222 离子选择性电极的应用 227	
	§ 8 - 5 电位滴定法	227
	电位滴定法的仪器装置 228 电位滴定终点的确定方法 229	
	电位滴定法的应用 230	
	§ 8 - 6 电位分析法计算示例	232
	思考题	235
	习 题	236

9	吸光光度法	239
§ 9 - 1	吸光光度法基本原理	240
	物质对光的选择性吸收 240 光的吸收基本定律——朗伯 - 比尔定律 243	
	偏离比尔定律的原因 244	
§ 9 - 2	光度计及其基本部件	246
§ 9 - 3	显色反应及显色条件的选择	250
	显色反应的选择 250 显色条件的选择 251 显色剂 253	
	三元配合物在光度分析中的应用特性简介 255	
§ 9 - 4	吸光度测量条件的选择	256
	入射光波长的选择 256 参比溶液的选择 257 吸光度读数范围的选择 257	
§ 9 - 5	吸光光度法的应用	258
	高含量组分的测定——示差法 258 多组分分析 260 光度滴定 260	
	酸碱离解常数的测定 261 配合物组成及稳定常数的测定 262	
	双波长分光光度法 263	
§ 9 - 6	紫外吸收光谱法简介	265
	有机化合物电子跃迁类型 265 影响紫外吸收光谱的因素 266	
	紫外吸收光谱法的应用 266	
	思考题	268
	习 题	268
10	原子吸收光谱法	272
§ 10 - 1	概述	273
§ 10 - 2	原子吸收光谱法基本原理	274
	共振线和吸收线 274 热激发时基态原子和激发态原子的分配 275	
	原子吸收法的定量基础 276	
§ 10 - 3	原子吸收光谱仪	278
	光源——空心阴极灯 278 原子化系统 280 分光系统 283 检测系统 284	
	仪器类型 285	
§ 10 - 4	定量分析方法	286
	标准曲线法 286 标准加入法 286	
§ 10 - 5	原子吸收光谱法中的干扰及其抑制	287
	电离干扰 287 化学干扰 287 物理干扰 288 光谱干扰 288	
§ 10 - 6	灵敏度、检出极限、测定条件的选择	288
	灵敏度 288 检出极限 290 测定条件的选择 291	
§ 10 - 7	原子发射光谱法简介	292
	基本原理和特点 292 原子发射光谱仪 292 定性、半定量和定量分析 294	

思考题	297
习 题	297
<hr/>	
11 气相色谱分析法(附:高效液相色谱分析法)	299
§ 11 - 1 概述	300
色谱法简介 300 气相色谱法的特点 300 气相色谱分析流程 301	
气固色谱和气液色谱 302	
§ 11 - 2 固定相	304
气固色谱固定相 304 气液色谱固定相 305	
§ 11 - 3 气相色谱分析理论基础	311
气相色谱流出曲线及有关术语 311 色谱柱效能 313	
§ 11 - 4 气相色谱分离操作条件的选择	317
载气种类及流速的选择 317 柱温的选择 318 柱长和柱内径的选择 319	
进样量和进样时间的选择 319 汽化温度的选择 320	
§ 11 - 5 毛细管柱气相色谱法简介	320
§ 11 - 6 气相色谱检测器	322
热导池检测器 322 氢火焰离子化检测器 325 其他检测器 327	
§ 11 - 7 气相色谱定性鉴定方法	329
利用纯物质对照的定性鉴定 329 与质谱、红外光谱联用的定性鉴定 330	
§ 11 - 8 气相色谱定量测定方法	330
峰面积的测量 330 定量校正因子 331 几种常用定量方法 332	
§ 11 - 9 高效液相色谱分析法简介	336
高效液相色谱分析法的特点 336 影响色谱峰扩展及色谱分离的因素 336	
高效液相色谱分析法的分类 337 高效液相色谱仪 340	
思考题	344
习 题	345
<hr/>	
12 波谱分析法简介	348
§ 12 - 1 红外光谱	349
基本原理 350 红外光谱仪 352 红外光谱的应用 353	
§ 12 - 2 核磁共振波谱	354
基本原理 354 核磁共振谱图及其提供的信息 357 核磁共振波谱仪 358	
§ 12 - 3 有机质谱	358
基本原理 358 质谱离子的类型及提供的结构信息 361	
§ 12 - 4 波谱的综合利用	363

思考题	365
习 题	365

13 分析化学中的分离与富集方法	367
§ 13 - 1 沉淀分离法	368
无机沉淀剂沉淀分离法 368 有机沉淀剂沉淀分离法 371 共沉淀分离法 372	
§ 13 - 2 溶剂萃取分离法	374
分配系数,分配比和萃取效率,分离因数 374 萃取体系的分类和萃取条件的选择 376 有机物的萃取分离 379	
§ 13 - 3 色谱法	379
纸色谱 380 薄层色谱法 381	
§ 13 - 4 离子交换分离法	385
离子交换树脂 385 离子交换分离操作法 387 应用示例 388	
离子交换色谱法 389	
§ 13 - 5 现代分离技术简介	390
固相萃取 391 液膜分离法 392 超临界流体萃取 393	
思考题	394
习 题	395

14 定量分析的一般步骤	396
§ 14 - 1 试样的采取和制备	397
取样的基本原则 397 取样操作方法 397 湿存水的处理 399	
§ 14 - 2 试样的分解	400
无机物的分解 401 有机物的分解 403	
§ 14 - 3 测定方法的选择	404
§ 14 - 4 分析结果准确度的保证和评价	406
思考题	408

附录	409
附录一 弱酸和弱碱的离解常数	410
附录二 常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	411
附录三 常用的缓冲溶液	413
附录四 金属配合物的稳定常数	416
附录五 金属离子与氨羧配位剂形成的配合物的稳定常数($\lg K_{MY}$)	418
附录六 一些金属离子的 $\lg K_{M(OH)}$ 值	419

附录七 标准电极电位(18 ~ 25)	420
附录八 条件电极电位 ^破	423
附录九 难溶化合物的溶度积常数(18)	424
附录十 国际相对原子质量表(1997 年)	426
附录十一 一些化合物的相对分子质量	427

参考文献	430
索引	433

绪 论 (Introduction)

- § 1 - 1 分析化学的任务和作用
- § 1 - 2 分析方法的分类
- § 1 - 3 分析化学的进展简况

§ 1 - 1 分析化学的任务和作用

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学,它所要解决的问题是物质中含有哪些组分,各个组分的含量是多少,以及这些组分是以怎样的状态构成物质的。要解决这些问题,就要依据反映物质运动、变化的理论,创建有关的实验技术,研制仪器设备,制订分析方法,因此分析化学是化学研究中最基础、最根本的领域之一。

人类赖以生存的环境(大气、水质和土壤)需要监测;对三废(废气、废液、废渣)需要治理,并加以综合利用;工业生产中工艺条件的选择、生产过程的质量控制是保证产品质量的关键;对食品的营养价值、农药残留和污染状况的了解,是攸关人们生活和生存的大事;在人类与疾病的斗争中,临床诊断、病理研究、药物筛选,以至进一步研究基因缺陷;登陆月球后的岩样分析,火星、土星的临近探测……所有这些人类活动的每一步都离不开分析化学。

据统计,在已经颁布的所有诺贝尔物理、化学奖中,有四分之一的项目和分析化学直接有关。20世纪90年代以来,世界上几个科技强国纷纷把人类基因组研究列为国家重大研究项目,这将对人类的生命和生存产生重要而深远的影响,其中作为基础研究的大规模脱氧核糖核酸(DNA)测序、定位工作,近年来取得很大进展,并于2000年提前完成“人类基因组工作草图”的绘制,这在很大程度上得益于分析化学中阵列毛细管电泳技术的突破。总之,在化学学科本身的发展上,以及相当广泛的学科门类的研究领域,分析化学都起着显著的作用。

在化工与制药、轻工、纺织、食品、生物工程、材料、资源与环境等类专业的课程中,分析化学是一门基础课,由于学时数及原有知识水平的限制,本课程目前仍以成分分析为基本内容,同时兼顾有关结构分析的一些入门知识。成分分析主要可以分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素和离子所组成,对于有机物质还需确定其官能团及分子结构;定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。

通过本课程的学习和实验基本技能的训练,还能培养学生严格、认真和实事求是的科学态度,观察实验现象、分析和判断问题的能力,精密、细致地进行科学实验的技能,使学生具有科学技术工作者应具备的素质。为此在教学中应注意理论联系实际,引导学生深入理解所学的理论知识,培养分析问题和解决问题的能力,为他们学习后继课程和以后投身祖国的社会主义建设打下良好的基础。

§ 1 - 2 分析方法的分类

分析方法一般分为两大类,即化学分析方法与仪器分析方法。

化学分析方法

以化学反应为基础的分析方法,如重量分析法和滴定分析法,称为化学分析法。

通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物,再称量该化合物的重量,从而计算出待测组分的含量或质量分数,这样的分析方法称为重量分析法。

将已知浓度的试剂溶液,滴加到待测物质溶液中,使其与待测组分发生反应,而加入的试剂量恰好为完成反应所必需的,根据试剂的浓度和加入的准确体积,计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为滴定分析法(旧称容量分析法)。依据不同的反应类型,滴定分析法又可分为酸碱滴定法(又称中和法)、沉淀滴定法(又称容量沉淀法)、配位滴定法(又称络合滴定法)和氧化还原滴定法。

重量分析法和滴定分析法通常用于高含量或中含量组分的测定,即待测组分的质量分数在 1% 以上。重量分析的准确度比较高,至今还有一些组分的测定是以重量分析法为标准方法,但其分析速度较慢,耗时较多。滴定分析法方法臻于成熟,操作简便,省时快速,测定结果的准确度也较高(在一般情况下相对误差为 0.2% 左右),所用仪器设备又很简单,是重要的例行测试手段之一,因此在当前仪器分析快速发展的情况下,滴定分析法在生产实践和科学实验上仍具有很大的实用价值。

仪器分析方法

这是一类借助光电仪器测量试样溶液的光学性质(如吸光度或谱线强度)、电学性质(如电流、电位、电导)等物理或物理化学性质来求出待测组分含量的方法,也称物理或物理化学分析方法。

有的物质,其吸光度与浓度有关。例如 KMnO_4 的溶液越浓,其颜色越深,吸光度越大,利用这一性质可作锰的吸光光度法测定。

用红外光或紫外光照射不同的有机化合物,可得到不同的光谱图,根据图

谱能够测定有机物质的结构及含量,这类方法称为红外吸收光谱分析法和紫外吸收光谱分析法。

不同的元素可以产生不同的光谱是元素的特性。通过检查元素光谱中几根灵敏而且较强的谱线可进行定性分析,这是最灵敏的定性方法之一。此外,还可根据谱线的强度进行定量测定,这种方法称为发射光谱分析法。

利用不同元素的原子可以吸收不同波长的光的性质,可进行原子吸收光谱分析测定。

某些物质在紫外光照射时可产生荧光,在一定条件下,荧光的强度与该物质的浓度成正比,利用这一性质所建立的测定方法称为荧光分析法。

上述的吸光光度法、红外吸收光谱分析法、紫外吸收光谱分析法、发射光谱分析法、原子吸收光谱分析和荧光分析法等都是利用物质的光学性质,可归纳为光学分析法。

另外,还有一类仪器分析法是利用物质的电学及电化学性质测定物质组分的含量,称为电化学分析法。

最简单的电化学分析法是电重量分析法,它是使待测组分借电解作用,以单质或氧化物形式在已知质量的电极上析出,通过称量,求出待测组分的含量。

电容量分析法的原理与一般滴定分析法相同,但它是借助溶液电导、电流或电位的改变来确定滴定终点,如电导滴定、电流滴定和电位滴定。如通过测量电量的方法确定终点,则称为库仑滴定法。

电位分析法是电化学分析法的重要分支,它的实质是通过在零电流条件下测量两电极间的电位差来进行分析测定。在测量电位差时使用离子选择性电极,可使测定更简便、快速。

极谱分析法也属于电化学分析法,它是利用对试液进行电解时,在极谱仪上得到的电流 - 电压曲线(极谱图)来确定待测组分及其含量。

色谱法又名色层法(主要有气相色谱法、液相色谱法等),是一类用以分离、分析多组分混合物的极有效的物理及物理化学分析方法,具有高效、快速、灵敏和应用范围广等特点。毛细管气相色谱法与高效薄层色谱法已经得到普遍应用。

近年来还发展了一些新的分析方法,如质谱法、核磁共振波谱法、免疫分析、生物传感器、电子探针和离子探针微区分析方法等。

仪器分析方法的优点是操作简便而快速,最适合生产过程中的控制分析,尤其在组分含量很低时,更加需要用仪器分析法。但有的仪器价格较高,平时的维修比较困难;一般来说,越是复杂、精密的仪器,维护要求(如恒温、恒湿、防震)也越高。此外,在进行仪器分析之前,时常要用化学方法对试样进行预处理(如除去干扰杂质、富集等);在建立测定方法过程中,要把未知物的分析结果和

已知的标准作比较,而该标准则常需以化学法测定,所以化学分析方法与仪器分析方法是互为补充的,而且前者又是后者的基础。

§ 1 - 3 分析化学的进展简况

过去的分析化学课题可以归纳为“有什么?”和“有多少?”两类,但是随着生产的发展、科技的进步和人类探索领域的不断延伸,给分析化学提出了越来越多的新课题,除了传统的工农业生产和经济部门提出的任务外,许多边缘科学如环境科学、生命科学、材料科学、宇航和宇宙科学等都提出大量更为复杂的课题,而且要求也更高:不仅要测知物质的成分,还需了解其价态、状态和结构;不仅能测定常量(组分的质量分数 $> 1\%$)、微量(质量分数 $0.01\% \sim 1\%$),还要求能测定痕量(质量分数 $< 0.01\%$);不仅作静态分析,还要求作动态分析,对快速反应作连续自动分析;除了破坏性取样作离线(off line)的实验室分析外,还要求作在线(on line)、实时(real time)甚至是活体内(in vivo)原位分析。

在提出上述分析任务的同时,生物学、信息科学、计算机技术、激光、纳米技术、光导纤维、功能材料、等离子体、化学计量学等新技术、新材料和新方法同分析化学相结合,更促进了分析化学的进一步发展,因此分析化学已不再是单纯提供信息的科学,它已经发展成一门以多学科为基础的综合性科学,而分析化学工作者也应成为新课题的决策者和解决问题的参与者。近年来我国在毛细管电泳、生物传感器、化学计量学、流动注射分析及分子发光光谱分析等许多方面研究都取得了长足的进展。

今后分析化学将主要在生物、环境、能源等前沿领域,继续沿着高灵敏度(达原子级、分子级水平)、高选择性(复杂体系)、快速、简便、经济、分析仪器自动化、数字化、计算机化和信息化的纵深方向发展,以解决更多、更新、更复杂的课题。

误差及分析数据的统计处理 (Errors and Statistical Treatment of Analytical Data)

- § 2 - 1 定量分析中的误差
- § 2 - 2 分析结果的数据处理
- § 2 - 3 误差的传递
- § 2 - 4 有效数字及其运算规则
- § 2 - 5 标准曲线的回归分析

定量分析的任务是准确测定组分在试样中的含量。在测定过程中,即使采用最可靠的分析方法,使用最精密的仪器,由技术很熟练的人员进行操作,也不可能得到绝对准确的结果。因为在任何测量过程中,误差是客观存在的。因此我们应该了解分析过程中误差产生的原因及其出现的规律,以便采取相应措施减少误差。另一方面需要对测试数据进行正确的统计处理,以获得最可靠的数据信息。

§ 2 - 1 定量分析中的误差

误差与准确度

误差(error)是指测定值 x_i 与真值 μ 之差。误差的大小可用绝对误差 E (absolute error)和相对误差 E_r (relative error)表示,即

$$E = x_i - \mu \quad (2 - 1)$$

$$E_r = \frac{x_i - \mu}{\mu} \times 100 \% \quad (2 - 2)$$

相对误差表示误差占真值的百分率。

例如分析天平称量两物体的质量各为 1.638 0 g 和 0.163 7 g,假定两者的真实质量分别为 1.638 1 g 和 0.163 8 g,则两者称量的绝对误差分别为

$$E = 1.638 0 - 1.638 1 = -0.000 1(\text{g})$$

$$E = 0.163 7 - 0.163 8 = -0.000 1(\text{g})$$

两者称量的相对误差分别为

$$E_r = \frac{-0.000 1}{1.638 1} \times 100 \% = -0.006 \%$$

$$E_r = \frac{-0.000 1}{0.163 8} \times 100 \% = -0.06 \%$$

由此可知,绝对误差相等,相对误差并不一定相同,上例中第一个称量结果的相对误差为第二个称量结果相对误差的十分之一。也就是说,同样的绝对误差,当被测定的量较大时,相对误差就比较小,测定的准确度也就比较高。因此,用相对误差来表示各种情况下测定结果的准确度更为确切些。

绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示分析结果偏高,负值表示分析结果偏低。

实际工作中,真值实际上是无法获得的,人们常常用纯物质的理论值、国家标准局提供的标准参考物质的证书上给出的数值或多次测定结果的平均值当作真值。

准确度(accuracy)是指测定平均值与真值接近的程度,常用误差大小表示。误差小,准确度高。

偏差与精密度

偏差(deviation)是指个别测定结果 x_i 与几次测定结果的平均值 \bar{x} 之间的差别。与误差相似,偏差也有绝对偏差 d_i 和相对偏差 d_r 之分。测定结果与平均值之差为绝对偏差,绝对偏差在平均值中所占的百分率或千分率为相对偏差。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (2-3)$$

$$d_r = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-4)$$

各偏差值的绝对值的平均值,称为单次测定的平均偏差 \bar{d} ,又称算术平均偏差(average deviation),即

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (2-5)$$

单次测定的相对平均偏差 \bar{d}_r 表示为

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2-6)$$

标准偏差(standard deviation)又称均方根偏差,当测定次数趋于无限多时,称为总体标准偏差,用 σ 表示如下:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (2-7)$$

式中 μ 为总体平均值,在校正了系统误差情况下, μ 即代表真值, n 为测定次数。

在一般的分析工作中,测定次数是有限的,这时的标准偏差称为样本标准偏差以 s 表示:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (2 - 8)$$

式中 $(n - 1)$ 表示 n 个测定值中具有独立偏差的数目,又称为自由度。

常用下式计算标准偏差更为方便:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}}{n - 1} \quad (2 - 9)$$

s 与平均值之比称为相对标准偏差,以 s_r 表示,也可简写为 RSD:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2 - 10)$$

s_r 如以百分率表示又称为变异系数 CV (coefficient of variation)。

精密度 (precision) 是指在确定条件下,将测试方法实施多次,求出所得结果之间的一致程度。精密度的大小常用偏差表示。

精密度的高低还常用重复性 (repeatability) 和再现性 (reproducibility) 表示。

重复性 (r): 同一操作者,在相同条件下,获得一系列结果之间的一致程度。

再现性 (R): 不同的操作者,在不同条件下,用相同方法获得的单个结果之间的一致程度。

在偏差的表示中,用标准偏差更合理,因为将单次测定值的偏差平方后,能将较大的偏差显著地表现出来。

例 1 有两组测定值

甲组: 2.9 2.9 3.0 3.1 3.1

乙组: 2.8 3.0 3.0 3.0 3.2

判断精密度的差异。

解: 平均值 $\bar{x}_甲 = 3.0$ 平均偏差 $d_甲 = 0.08$ 标准偏差 $s_甲 = 0.08$

$\bar{x}_乙 = 3.0$ $d_乙 = 0.08$ $s_乙 = 0.14$

总体: 所研究的对象的某特性值的全体,在统计学上称为总体 (或母体)。

样本: 自总体中随机抽出一组测定值称为样本 (或子样)。

本例中,两组数据的平均偏差是一样的,但数据的离散程度不一致,乙组数据更分散,说明用平均偏差有时不能反映出客观情况,而用标准偏差来判断,本例中 s_Z 大一些,即精密度差一些,反映了真实情况。因此在一般情况下,对测定数据应表示出标准偏差或变异系数。

准确度与精密度的关系

准确度与精密度的关系,如图 2 - 1 所示。

图 2 - 1 表示甲、乙、丙、丁四人测定同一试样中铁含量时所得的结果。由图可见:甲所得结果的准确度和精密度均好,乙的结果精密度虽然好,但准确度稍差;丙的精密度和准确度都很差;丁的精密度很差,虽然平均值接近真值,但带有偶然性,是大的正负误差抵消的结果,其结果也是不可靠的。由此可知,实验结果首先要求精密度高,才能保证有准确的结果,但高的精密度也不一定能保证有高的准确度(如无系统误差存在,则精密度高,准确度也高)。

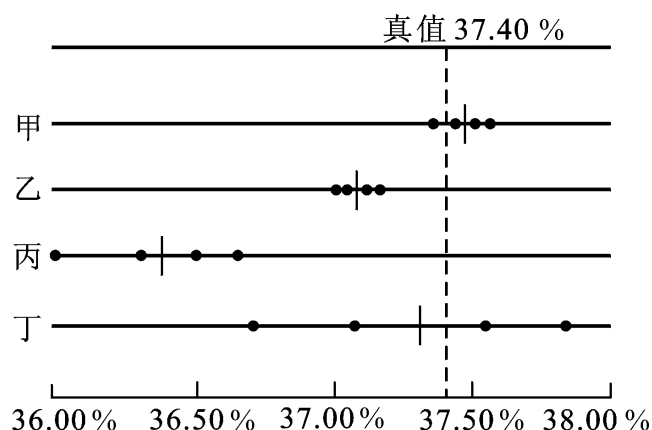


图 2 - 1 不同工作者分析同一试样的结果
(·表示个别测定,|表示平均值)

例 2 分析铁矿中铁含量,得如下数据:37.45%, 37.20%, 37.50%, 37.30%, 37.25%。计算此结果的平均值、平均偏差、标准偏差、变异系数。

解:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{37.45\% + 37.20\% + 37.50\% + 37.30\% + 37.25\%}{5} \\ &= 37.34\%\end{aligned}$$

各次测量偏差分别是

$$d_1 = +0.11\% \quad d_2 = -0.14\% \quad d_3 = +0.16\% \quad d_4 = -0.04\% \quad d_5 = -0.09\%$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \frac{0.11 + 0.14 + 0.16 + 0.04 + 0.09}{5} \% = 0.11\%$$

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1} = \frac{(0.11)^2 + (0.14)^2 + (0.16)^2 + (0.04)^2 + (0.09)^2}{5-1} \% = 0.13\%$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{0.13}{37.34} \times 100\% = 0.35\%$$

误差的分类及减免误差的方法

根据误差产生的原因及其性质的不同分为两类：系统误差或称可测误差 (determinate error), 随机误差 (random error) 或称偶然误差。

1. 系统误差

产生的原因

(1) 方法不完善造成的方法误差 (method error), 如反应不完全; 干扰成分的影响; 滴定分析中指示剂选择不当。

(2) 试剂或蒸馏水纯度不够, 带入微量的待测组分, 干扰测定等原因造成。

(3) 测量仪器本身缺陷造成的仪器误差 (instrumental error), 如容量器皿刻度不准又未经校正, 电子仪器“噪声”过大等造成。

(4) 操作人员操作不当或操作偏见造成的人为误差 (personal error), 如观察颜色偏深或偏浅, 第二次读数总是想与第一次重复等造成。

其中方法误差有时不被人们察觉, 带来的影响也较大。因此在选择方法时应特别注意。

系统误差的性质:

(1) 重复性: 同一条件下, 重复测定中, 重复地出现。

(2) 单向性: 测定结果系统偏高或偏低。

(3) 误差大小基本不变, 对测定结果的影响比较恒定。系统误差的大小可以测定出来, 对测定结果进行校正。

校正系统误差的方法: 针对系统误差产生的原因, 可采用选择标准方法、进行试剂的提纯和使用校正值等办法加以消除。如选择一种标准方法与所采用的方法作对照试验或选择与试样组成接近的标准试样作对照试验, 找出校正值加以校正。对试剂或实验用水是否带入被测成分, 或所含杂质是否有干扰, 可通过空白试验扣除空白值加以校正。

空白试验是指除了不加试样外, 其他试验步骤与试样试验步骤完全一样的实验, 所得结果称为空白值。

是否存在系统误差, 常常通过回收试验加以检查。

回收试验是在测定试样某组分含量 (x_1) 的基础上, 加入已知量的该组分 (x_2), 再次测定其组分含量 (x_3)。由回收试验所得数据可以计算出回收率。

$$\text{回收率} = \frac{x_3 - x_1}{x_2} \times 100\%$$

也有人把由于疏忽大意造成的误差划为第三类, 称为过失误差也叫粗差, 此类差错, 只要认真操作, 是可以完全避免的。

由回收率的高低来判断有无系统误差存在。对常量组分回收率要求高,一般为 99% 以上,对微量组分回收率要求在 90% ~ 110%。

2 随机误差

随机误差是由一些无法控制的不确定因素所引起的,如环境温度、湿度、电压、污染情况等的变化引起试样质量、组成、仪器性能等的微小变化,操作人员实验过程中操作上的微小差别,以及其他不确定因素等所造成的误差。这类误差值时大时小,时正时负,难以找到具体的原因,更无法测量它的值。但从多次测量结果的误差来看,仍然符合一定的规律,实际工作中,随机误差与系统误差并无明显的界限,当人们对误差产生的原因尚未认识时,往往把它当作偶然误差对待,进行统计处理。

随机误差的分布服从正态分布

如测定次数较多,在系统误差已经排除的情况下,随机误差的分布也有一定的规律,如以横坐标表示随机误差的值,纵坐标表示误差出现的概率大小,当测定次数无限多时,则得随机误差正态分布曲线,见图 2 - 2。

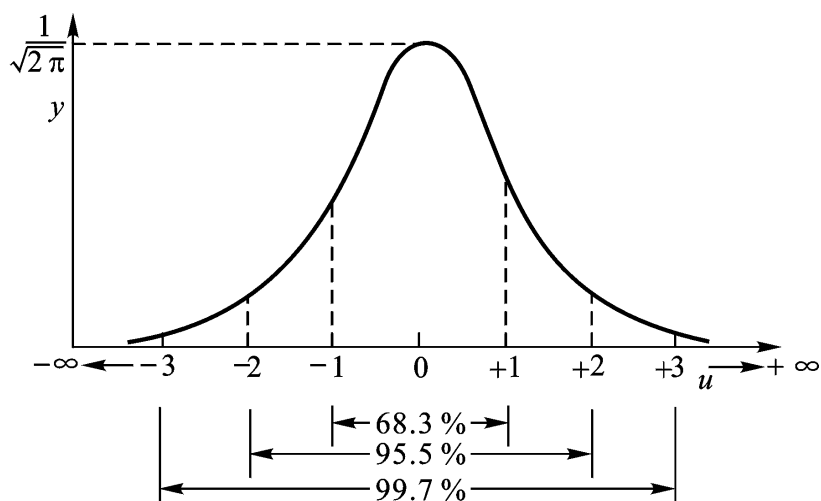


图 2 - 2 标准正态分布曲线

定义

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (2 - 11)$$

随机误差分布具有以下性质:

(1) 对称性:大小相近的正误差和负误差出现的概率相等,误差分布曲线是对称的。

(2) 单峰性:小误差出现的概率大,大误差出现的概率小,很大误差出现的概率非常小。误差分布曲线只有一个峰值。误差有明显的集中趋势。

(3) 有界性:仅仅由于偶然误差造成的误差不可能很大,即大误差出现的概

率很小。如果发现误差很大的测定值出现,往往是由于其他过失误差造成,此时,对这种数据应作相应的处理。

(4) 抵偿性: 误差的算术平均值的极限为零。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} = 0 \quad (2 - 12)$$

在标准正态分布曲线上,如把曲线与横坐标从 $-$ 至 $+$ 之间所包围的面积(代表所有随机误差出现的概率的总和)定为 100%,通过计算发现误差范围与出现的概率有如下关系(见表 2 - 1 和图 2 - 2)。

表 2 - 1 误差在某些区间出现的概率

$x - \mu$	u	概 率
$[-, +]$	$[-1, 1]$	68.3%
$[-1.96, +1.96]$	$[-1.96, +1.96]$	95%
$[-2, +2]$	$[-2, +2]$	95.5%
$[-3, +3]$	$[-3, +3]$	99.7%

测定值或误差出现的概率称为置信度或置信水平(confidence level),图 2 - 2 中 68.3%, 95.5%, 99.7% 即为置信度,其意义可以理解为某一定范围的测定值(或误差值)出现的概率。 $\mu \pm$ 、 $\mu \pm 2$ 、 $\mu \pm 3$ 等称为置信区间(confidence interval),其意义为真实值在指定概率下,分布在某一个区间。置信度选得高,置信区间就宽。

有限次测定中随机误差服从 t 分布

在分析测试中,测定次数是有限的,一般平行测定 3 ~ 5 次,无法计算总体标准差和总体平均值 μ ,而有限次测定的随机误差并不完全服从正态分布,而是服从类似于正态分布的 t 分布,t 分布是由英国统计学家与化学家 W. S. Gosset 提出,以 Student 的笔名发表的。t 的定义与 $u = \frac{x - \mu}{s}$ 一致,只是用 s 代替 σ ,即

$$t = \frac{x - \mu}{s} \quad (2 - 13)$$

也可衍生出

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad (2 - 14)$$

分布曲线如图 2 - 3 所示。

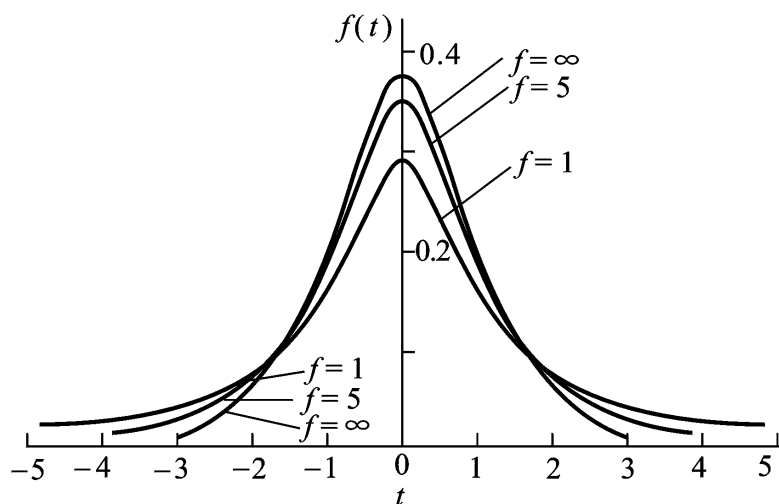


图 2 - 3 t 分布曲线

由图可见, t 分布曲线与正态分布曲线相似, t 分布曲线随自由度 f ($f = n - 1$) 而变, 当 $f > 20$ 时, 二者很近似, 当 $f \rightarrow \infty$ 时, 二者更一致了, t 分布在分析化学中应用很多, 将在后面的有关内容中讨论。

t 值与置信度和测定值的次数有关, 其值可由表 2 - 2 中查得。

表 2 - 2 t 值表

测定次数	置信度		
	90 %	95 %	99 %
2	6.314	12.706	63.657
3	2.920	4.303	9.925
4	2.353	3.182	5.841
5	2.132	2.776	4.604
6	2.015	2.571	4.032
7	1.943	2.447	3.707
8	1.895	2.365	3.500
9	1.860	2.306	3.355
10	1.833	2.262	3.250
11	1.812	2.228	3.169
21	1.725	2.086	2.846
	1.645	1.960	2.576

由 t 的定义式(2 - 14)可衍生得

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{n} \quad (2 - 15)$$

置信区间的宽窄与置信度、测定值的精密度和测定次数有关, 当测定值精

密度愈高(s 值愈小),测定次数愈多(n 值愈大)时,置信区间愈窄,即平均值愈接近真值,平均值愈可靠。

式(2 - 15)的意义:在一定置信度下(如 95%),真值(总体平均值)将在测定平均值 \bar{x} 附近的一个区间即在 $\bar{x} - \frac{ts}{n}$ 至 $\bar{x} + \frac{ts}{n}$ 之间存在,把握程度为 95%。

式(2 - 15)常作为分析结果的表达式。

置信度选择越高,置信区间越宽,其区间包括真值的可能性也就越大,在分析化学中,一般将置信度定为 95% 或 90%。

例 3 测定 SiO_2 的质量分数,得到下列数据(%): 28.62, 28.59, 28.51, 28.48, 28.52, 28.63。求平均值、标准偏差及置信度分别为 90% 和 95% 时平均值的置信区间。

解:

$$\bar{x} = \frac{28.62 + 28.59 + 28.51 + 28.48 + 28.52 + 28.63}{6} \% = 28.56 \%$$

$$s = \frac{(0.06)^2 + (0.03)^2 + (0.05)^2 + (0.08)^2 + (0.04)^2 + (0.07)^2}{6 - 1} \% = 0.06 \%$$

查表 2 - 2, 置信度为 90%, $n = 6$ 时, $t = 2.015$, 因此

$$\mu = 28.56 \pm \frac{2.015 \times 0.06}{6} \% = (28.56 \pm 0.05) \%$$

同理,对于置信度为 95%, 可得

$$\mu = 28.56 \pm \frac{2.571 \times 0.06}{6} \% = (28.56 \pm 0.07) \%$$

上述计算说明,若平均值的置信区间取 $(28.56 \pm 0.05) \%$, 则真值在其中出现的概率为 90%, 而若使真值出现的概率提高为 95%, 则其平均值的置信区间将扩大为 $(28.56 \pm 0.07) \%$ 。

例 4 测定钢中含铬量时,先测定两次,测得的质量分数为 1.12% 和 1.15%; 再测定三次,测得的数据为 1.11%, 1.16% 和 1.12%。试分别按两次测定和按五次测定的数据来计算平均值的置信区间(95% 置信度)。

解:两次测定时

$$\bar{x} = \frac{1.12 \% + 1.15 \%}{2} = 1.135 \%$$

$$s = \frac{(0.015)^2 + (0.015)^2}{2 - 1} \% = 0.021 \%$$

查表 2 - 2, 得 $t_{95\%} = 12.7$ ($n = 2$), 因此

$$w_{\text{Cr}} = 1.14 \pm \frac{12.7 \times 0.021}{2} \% = (1.14 \pm 0.19) \%$$

五次测定时

$$\bar{x} = \frac{1.12 + 1.15 + 1.11 + 1.16 + 1.12}{5} \% = 1.13 \%$$

$$s = \frac{(x - \bar{x})^2}{n - 1} \% = 0.022 \%$$

查表 2 - 2, 得 $t_{95\%} = 2.78$ ($n = 5$), 因此

$$w_{Cr} = 1.13 \pm \frac{2.78 \times 0.022}{5} \% = (1.13 \pm 0.03) \%$$

由上例可见, 在一定测定次数范围内, 适当增加测定次数, 可使置信区间显著缩小, 即可使测定的平均值 \bar{x} 与总体平均值 μ 接近。

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”, 该项分析工作应该重做。

公差的确定与很多因素有关, 一般是根据试样的组成和分析方法的准确度来确定。对组成较复杂(如天然矿石)的分析, 允许公差范围宽一些, 一般工业分析, 允许相对误差在百分之几到千分之几, 而原子量的测定, 要求相对误差很小。对于每一项具体的分析工作, 有关主管部门都规定了具体的公差范围, 例如对钢中的硫含量分析的允许公差范围如下:

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

目前, 国家标准中, 对含量与允许公差之关系常常用回归方程式表示。

§ 2 - 2 分析结果的数据处理

分析工作者获得了一系列数据后, 需对这些数据进行处理, 譬如有个别偏离较大的数据(称为离群值或极值)是保留还是该弃去? 测得的平均值与真值或标准值的差异是否合理, 相同方法测得的两组数据或用两种不同方法对同一试样测得的两组数据间的差异是否在允许的范围内, 都应作出判断, 不能随意舍去。

可疑数据的取舍

数据中出现个别值离群太远时, 首先要仔细检查测定过程中, 是否有操作

错误,是否有过失误差(粗差)存在,不能随意地舍弃离群值以提高精密度,而是需进行统计处理。即判断离群值是否仍在偶然误差范围内,常用的统计检验方法有 Grubbs 检验法和 Q 值检验法(Q - test),这些方法都是建立在随机误差服从一定的分布规律基础上。

1. Grubbs 法

步骤是:将测定值由小到大排列, $x_1 < x_2 < \dots < x_n$, 其中 x_1 或 x_n 可疑,需要进行判断,算出 n 个测定值的平均值 \bar{x} 及标准偏差 s 。

需要判断 x_1 , 按

$$G_{\text{计算}} = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad (2 - 16)$$

计算;

需要判断 x_n , 按

$$G_{\text{计算}} = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad (2 - 17)$$

计算。

得出的 $G_{\text{计算}}$ 值若大于表中临界值, $G_{\text{计算}} > G_{\text{表}}$ (置信度选 95%), 则 x_1 或 x_n 应弃去,反之则保留。 $G_{\text{表}}$ 见表 2 - 3。

表 2 - 3 $G_{(p, n)}$ 值表

n	置信度(P)		
	95 %	97.5 %	99 %
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	2.66
15	2.41	2.55	2.71
20	2.56	2.71	2.88

此法计算过程中,应用了平均值 \bar{x} 及标准偏差 s , 故判断的准确性较高。

2 Q 值检验法

如果测定次数在 10 次以内,使用 Q 值法比较简便。步骤是将测定值由小到大排列, $x_1 < x_2 < \dots < x_n$, 其中 x_1 或 x_n 可疑。

当 x_1 可疑时,用

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (2-18)$$

当 x_n 可疑时,用

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (2-19)$$

算出 Q 值。式中 $x_n - x_1$ 称为极差。

若 $Q_{\text{计算}} > Q_{0.90\text{表}}$ 则弃去可疑值,反之则保留。 $Q_{0.90}$ 表示置信度选 90%, $Q_{\text{表}}$ 的数据见表 2-4。

表 2-4 Q 值表

测定次数 n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$
3	0.94	0.98	0.99
4	0.76	0.85	0.93
5	0.64	0.73	0.82
6	0.56	0.64	0.74
7	0.51	0.59	0.68
8	0.47	0.54	0.63
9	0.44	0.51	0.60
10	0.41	0.48	0.57

例 1 测定某药物中 Co 的质量分数 ($\times 10^{-6}$) 得到结果如下: 1.25, 1.27, 1.31, 1.40。用 Grubbs 法和 Q 值检验法判断 1.40 $\times 10^{-6}$ 这个数据是否保留。

解: 用 Grubbs 法: $\bar{x} = 1.31 \times 10^{-6}$, $s = 0.066 \times 10^{-6}$

$$G_{\text{计算}} = \frac{1.40 - 1.31}{0.066} = 1.36$$

查表 2-3, 置信度选 95%, $n = 4$, $G_{\text{表}} = 1.46$, $G_{\text{计算}} < G_{\text{表}}$, 故 1.40 $\times 10^{-6}$ 应保留。

用 Q 值检验法: 可疑值为 x_n 。

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{1.40 - 1.31}{1.40 - 1.25} = 0.60$$

查表 2-4, $n = 4$, $Q_{0.90} = 0.76$, 故 1.40 $\times 10^{-6}$ 应保留, 两种方法判断一致。

Q 值法由于不必计算 \bar{x} 及 s , 故使用起来比较方便。Q 值法在统计上有可

能保留离群较远的值。置信度常选 90%，如选 95%，会使判断误差更大。判断可疑值用 Grubbs 法更好。

缺乏经验的人往往喜欢从三次测定数据中挑选两个“好”的数据，这种做法是没有根据的，有时甚至是荒谬的，表面上似乎提高了测定的精密度，但对平均值的置信区间来说，有时得到相反的结果。例如有下列三个测定值，40.12，40.16 和 40.18。表面看来取后两次数据的平均值 40.17 更理想，其实，置信区间更宽了，真值存在的范围更大了。

不舍去 40.12，平均值的置信区间(置信度为 95%)为

$$\bar{x} \pm \frac{ts}{n} = 40.15 \pm \frac{4.3 \times 0.031}{3} = 40.15 \pm 0.08$$

即真值范围在 40.07 ~ 40.23 之间。

舍去 40.12 后，平均值的置信区间(置信度为 95%)为

$$40.17 \pm \frac{12.71 \times 0.014}{2} = 40.17 \pm 0.13$$

即真值存在范围在 40.04 ~ 40.30 之间。

总之出现离群数据时，应着重从技术上查明原因，然后再进行统计检验，切忌任意舍弃。

平均值与标准值的比较(检查方法的准确度)

为了检验一个分析方法是否可靠，是否有足够的准确度，常用已知含量的标准试样进行试验，用 t 检验法将测定的平均值与已知值(标样值)比较，按

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} \text{ 计算 } t \text{ 值。}$$

若 $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$ ，则 \bar{x} 与已知值有显著差别，表明被检验的方法存在系统误差；若 $t_{\text{计算}} \leq t_{\text{表}}$ 则 \bar{x} 与已知值之间的差异可认为是偶然误差引起的正常差异。

例 2 一种新方法用来测定试样含铜量，用含量为 11.7 mg/kg 的标准试样，进行五次测定，所得数据为 10.9, 11.8, 10.9, 10.3, 10.0。判断该方法是否可行？(是否存在系统误差)。

解：计算平均值 $\bar{x} = 10.8$ ，标准偏差 $s = 0.7$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|10.8 - 11.7|}{0.7} \sqrt{5} = 2.87$$

查表 2 - 2, $t_{(0.95, n=5)} = 2.78$ ，因此

$$t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$$

说明该方法存在系统误差，结果偏低。

两个平均值的比较

当需要对两个分析人员测定相同试样所得结果进行评价,或需对两种方法进行比较,检查两种方法是否存在显著性差异,即是否有系统误差存在,以便于选择更快,更准确,成本更低的一种方法时,可选用 t 检验法进行判断,此法可信度较高。

判断两个平均值是否有显著性差异时,首先要求这两个平均值的精密度没有大的差别。为此可采用 F 检验法进行判断。

F 检验又称方差比检验:

$$F = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} \quad (2-20)$$

$s_{\text{大}}$ 和 $s_{\text{小}}$ 分别代表两组数据中标准偏差大的数值和小的数值,若 $F_{\text{计算}} < F_{\text{表}}$ ($F_{\text{表}}$ 见表 2-5),再继续用 t 检验判断 \bar{x}_1 与 \bar{x}_2 是否有显著性差异;若 $F_{\text{计算}} > F_{\text{表}}$,不能用此法进行判断。

表 2-5 置信度 95% 时 F 值

$f_{\text{小}} \backslash f_{\text{大}}$	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	4.77	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

$f_{\text{大}}$: 方差大的数据的自由度; $f_{\text{小}}$: 方差小的数据的自由度。($f = n - 1$)

例 3 甲、乙二人对同一试样用不同方法进行测定,得两组测定值如下:

甲: 1.26 1.25 1.22

乙: 1.35 1.31 1.33 1.34

问两种方法间有无显著性差异?

解:

$n_{\text{甲}} = 3$ $\bar{x}_{\text{甲}} = 1.24$ $s_{\text{甲}} = 0.021$

$n_{\text{乙}} = 4$ $\bar{x}_{\text{乙}} = 1.33$ $s_{\text{乙}} = 0.017$

$$F_{\text{计算}} = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2} = \frac{(0.021)^2}{(0.017)^2} = 1.53$$

查表 2 - 5, F 值为 9.55, 说明两组的方差无显著性差异。进一步用 t 公式进行计算。

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{\text{合}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (2 - 21)$$

式中

$$S_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (2 - 22)$$

本例中

$$S_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(3 - 1)(0.021)^2 + (4 - 1)(0.017)^2}{3 + 4 - 2}} = 0.020$$

则

$$t = \frac{|1.24 - 1.33|}{0.020} \sqrt{\frac{3 \times 4}{3 + 4}} = 5.90$$

查表 2 - 2, $f = n_1 + n_2 - 2 = 3 + 4 - 2 = 5$, 置信度 95%, $t_{\text{表}} = 2.57$ 。

由于 $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$, 表明甲乙二人采用的不同方法间存在显著性差异, 如要进一步查明何种方法可行, 可分别与标准方法或使用标准试样进行对照试验, 根据实验结果进行判断。

本例中两种方法所得平均值的差为 $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = 0.09$, 其中包含了系统误差和随机误差。根据 t 分布规律, 随机误差允许最大值为

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = t_{\text{表}} S_{\text{合}} \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}} = 2.57 \times 0.02 \times \sqrt{\frac{3 + 4}{3 \times 4}} = 0.04$$

说明可能有 0.05 的值由系统误差产生。

§ 2 - 3 误差的传递

分析结果是将各步骤测量值按一定公式计算出来的, 而每个测量值的误差将传递到最后的結果中去, 传递方式随系统误差和偶然误差而不同。

系统误差的传递公式

对于加减法运算, 如以测定值 A、B、C 为基础, 得出分析结果 R:

$$R = A + B - C$$

则根据数学推导可知, 分析结果最大可能的绝对误差 $(R)_{\text{max}}$ 为各测定值绝对误差之和, 即

$$(R)_{\text{max}} = \Delta A + \Delta B + \Delta C$$

对于乘除法运算, 如由测定值 A、B、C 相乘除, 得出分析结果 R:

$$R = AB/C$$

则分析结果最大可能的相对误差 $\frac{R}{R}_{\max}$ 为各测定值相对误差之和,即

$$\frac{R}{R}_{\max} = \frac{A}{A} + \frac{B}{B} + \frac{C}{C}$$

需要指出,以上讨论的是最大可能误差,即各测定值的误差相互累加。但在实际工作中,各测定值的误差可能相互部分抵消,使得分析结果的误差比按上式计算的要小些。

随机误差的传递公式

对于加减法运算,分析结果的方差(即标准偏差的平方)为各测定值的方差之和。如 $R = A + B - C$,则

$$S_R^2 = S_A^2 + S_B^2 + S_C^2$$

式中: s 为标准偏差, s_A 即A的标准偏差。

对于乘除法运算,分析结果的相对偏差的平方等于各测定值的相对偏差平方之和。如 $R = AB/C$,则

$$\frac{S_R}{R}^2 = \frac{S_A}{A}^2 + \frac{S_B}{B}^2 + \frac{S_C}{C}^2$$

关于误差的传递,有时不需要严格运算,只要估计一下过程中可能出现的最大误差,并加以控制,常用极值误差表示,即假设每一步产生的误差都是最大的,而且相互累积。例如分析天平绝对误差 $\pm 0.1 \text{ mg}$,称一个试样,需两次读数,估计最大误差可能是 $\pm 0.2 \text{ mg}$ 。滴定操作中,每读一次数误差为 $\pm 0.01 \text{ mL}$,一次操作,必须读两次数(初读数末读数),总误差为 $\pm 0.02 \text{ mL}$ 。但在实际工作中不一定是这种情况,很可能有正负误差相互部分抵消,但作为一种粗略估计还是比较方便的。

§ 2 - 4 有效数字及其运算规则

有效数字

在测量科学中,所用数字分为两类:一类是一些常数(如 π 等)以及倍数(如 2, $\frac{1}{2}$ 等)系非测定值,它们的有效数字位数可看作无限多位,按计算式中需要而定。另一类是测量值或与测量值有关的计算值,它的位数多少,反映测量的精确程度,这类数字称为有效数字,也可理解为最高数字不为零的实际能测量的数字。有效数字通常保留的最后一位数字是不确定的,称为可疑数字,例如滴定管读数 25.15 mL,四位有效数字最后一位数字 5 是估计值,可能是 4,也可能

是 6, 虽然是测定值, 但不很准确。一般有效数字的最后一位数字有 ± 1 个单位的误差。

由于有效数字位数与测量仪器精度有关, 实验数据中任何一个数都是有意义的, 数据的位数不能随意增加或减少, 如在分析天平称量某物质为 0.2501 g (分析天平感量为 ± 0.1 mg), 不能记录为 0.250 g 或 0.25010 g。50 mL 滴定管读数应保留小数后两位, 如 28.30 mL 不能记为 28.3 mL。

运算中, 首位数字 8, 有效数字可多记一位。

数字“0”在数据中有两种意义, 若只是定位作用, 它就不是有效数字; 若作为普通数字就是有效数字。如称量某物质为 0.0875 g, 8 前面的两个 0 只起定位作用, 故 0.0875 为三位有效数字。又如 HCl 浓度为 $0.2100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为四位有效数字。滴定管读数 30.20, 两个 0 都是测量数据, 该数据有四位有效数字。改换单位不能改变有效数字位数。如 1.0 L 是两位有效数字, 不能写成 1000 mL, 应写成 1.0×10^3 mL, 仍然是两位有效数字。

pH、pM、lg K 等有效数字位数, 按照对数的位数与真数的有效数字位数相等, 对数的首数相当于真数的指数的原则来定, 例如 $[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 两位有效数字, 所以 $\text{pH} = 11.20$, 不能写成 $\text{pH} = 11.2$ 。

上述这些内容称为有效数字的规则。

修约规则

分析测试结果一般由测得的某些物理量进行计算, 结果的有效数字位数必须能正确表达实验的准确度。运算过程及最终结果, 都需要对数据进行修约, 即舍去多余的数字, 以避免不必要的烦琐计算。舍去多余数字的办法, 可以归纳为“四舍六入五留双”方法, 即当多余尾数 4 时舍去尾数, 6 时进位。尾数正好是 5 时分两种情况, 若 5 后数字不为 0, 一律进位, 5 后无数或为 0, 采用 5 前是奇数则将 5 进位, 5 前是偶数则把 5 舍弃, 简称“奇进偶舍”。数据修约规则可参阅 GB 8170—1987。

例如: 下列数字保留四位有效数字, 修约如下:

14.2442 14.24

26.4863 26.49

15.0250 15.02

15.0150 15.02

15.0251 15.03

另外修约数字时要一次修约到所需要位数, 不能连续多次的修约, 如 2.3457 修约到两位, 应为 2.3, 如连续修约则为

2.3457 2.346 2.35 2.4 这就不对了。

运算规则

1. 加减法

运算结果的有效数字位数决定于这些数据中绝对误差最大者。如 0.0121, 25.64, 1.05782 三数相加, 其中 25.64 的绝对误差为 ± 0.01 , 是最大者(按最后一位数字为可疑数字), 故按小数后保留两位报结果为

$$0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$$

2. 乘除法

运算结果的有效数字位数决定于这些数据中相对误差最大者。如 $\frac{0.0325 \times 5.103 \times 60.064}{139.82}$, 式中 0.0325 的相对误差最大, 其值为 $\frac{\pm 0.0001}{0.0325}$ 0.3%, 故结果只能保留三位有效数字, 为 0.0713, 决不能记作 0.07125。

运算时, 先修约再运算, 或最后再修约, 两种情况下得到的结果数值, 有时不一样。为避免出现此情况, 既能提高运算速度, 而又不使修约误差积累, 可采用在运算过程中, 将参与运算的各数的有效数字位数修约到比该数应有的有效数字位数多一位(这多取的数字称为安全数字), 然后再进行运算。

如上例 $\frac{0.0325 \times 5.103 \times 60.064}{139.82}$, 先修约再运算, 即

$$\frac{0.0325 \times 5.10 \times 60.1}{140} = 0.0712$$

运算后再修约, 结果为 0.0712551 修约为 0.0713

两者不完全一样, 如采用安全数字, 本例中各数取四位有效数字, 最后结果修约到三位, 即

$$\frac{0.0325 \times 5.103 \times 60.06}{139.8} = 0.0713$$

这是目前大家常采用的、使用安全数字的方法。

在表示分析结果时, 组分含量 10% 时, 用四位有效数字, 含量 1% ~ 10% 时用三位有效数字, 表示误差大小时有效数字常取一位, 最多取二位。

§ 2 - 5 标准曲线的回归分析

在分析化学中, 经常使用标准曲线来获得试样某组分的浓度。如光度分析

中的浓度 - 吸光度曲线;电位法中的浓度 - 电位值曲线;色谱法中的浓度 - 峰面积(或峰高)曲线等。

怎样才能使这些标准曲线描绘得最正确,误差最小呢?这就需要找出浓度与某特性值两个变量之间的回归直线及代表此直线的回归方程。以下简介回归方程的计算方法。

设浓度 x 为自变量,某性能参数 y 为因变量,在 x 与 y 之间存在一定的相关关系,当用实验数据 x_i 与 y_i 绘图时,由于实验误差存在,绘出的点不可能全在一条直线上,而是分散在直线周围,为了找出一条直线,使各实验点到直线的距离最短(误差最小)。需要用数理统计方法,利用最小二乘法关系算出相应的方程 $y = a + bx$ 中的系数 a 和 b ,然后再绘出相应的直线,这样的方程称为 y 对 x 的回归方程,相应的直线称为回归直线,从回归方程或回归直线上求得的数值,误差小,准确度高。式中 a 为直线的截距,与系统误差大小有关, b 为直线的斜率,与方法灵敏度有关。

设实验点为 $x_i, y_i (i = 1 \sim n)$, 则平均值

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

由最小二乘法关系得

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2 - 23)$$

或

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}} \quad (2 - 24)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (2 - 25)$$

如 a, b 值确定,回归方程也就确定了。但这个方程是否有意义呢,(因为即使数据误差很大,仍然可以求出一相应方程)需要判断两个变量 x 与 y 之间的相关关系是否达到一定密切程度,为此可采用相关系数(r)检验法。

当 $r = \pm 1$ 时,两变量完全线性相关,实验点全部在回归直线上。

$r = 0$ 时,两变量毫无相关关系。

$0 < |r| < 1$ 时,两变量有一定的相关性,只有当 $|r|$ 大于某临界值时,二者相关才显著,所求回归方程才有意义。

r 的数值按下列公式计算:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2-26)$$

或

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \bar{y}^2}} \quad (2-27)$$

r 的临界值与置信度及自由度关系见表 2 - 6。

表 2 - 6 相关系数 r 的临界值

f = n - 2 r 置信度	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
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	0.990	0.959	0.917	0.875	0.834	0.798	0.765	0.735	0.708

例 分光光度法测定酚的数据如下:

酚含量 x	0.005	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050
吸光度 y	0.020	0.046	0.100	0.120	0.140	0.180

用回归方程表示酚含量与吸光度的关系,并检查方程是否有意义?

$$\begin{aligned} \text{解: } n = 6 \quad \sum_{i=1}^6 x_i &= 0.155 \quad \sum_{i=1}^6 y_i = 0.606 \quad \sum_{i=1}^6 x_i y_i = 0.0208 \\ \bar{x} &= 0.0258 \quad \bar{y} = 0.101 \quad n \bar{x} \bar{y} = 0.0156 \\ \sum_{i=1}^6 x_i^2 &= 0.0055 \quad \sum_{i=1}^6 y_i^2 = 0.0789 \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^6 x_i y_i - (\sum_{i=1}^6 x_i)(\sum_{i=1}^6 y_i) / n &= 0.0208 - 0.155 \times 0.606 / 6 = 0.0051 \\ \sum_{i=1}^6 x_i^2 - (\sum_{i=1}^6 x_i)^2 / n &= 0.0055 - (0.155)^2 / 6 = 0.0015 \end{aligned}$$

故

$$b = \frac{0.0051}{0.0015} = 3.40$$

$$a = 0.101 - 3.40 \times 0.0258 = 0.013$$

回归方程为 $y = 0.013 + 3.40x$ 。

利用此方程只要测得 y(吸光度)即可求得试样中酚含量 x。

检查 x 与 y 的相关系数,代入公式(2-27)得, $r = 0.996$ 。

查表 2-6,当 $f = 6 - 2 = 4$ 时,置信度 95%, $r_{\text{临}} = 0.811$,因此

$$r_{\text{计}} > r_{\text{临}}$$

表明方程是有意义的。

思 考 题

1. 正确理解准确度和精密度,误差和偏差的概念。
2. 下列情况分别引起什么误差?如果是系统误差,应如何消除?
 - (1) 砝码被腐蚀;
 - (2) 天平两臂不等长;
 - (3) 容量瓶和吸管不配套;
 - (4) 重量分析中杂质被共沉淀;
 - (5) 天平称量时最后一位读数估计不准;
 - (6) 以含量为 99% 的邻苯二甲酸氢钾作基准物标定碱溶液;
3. 用标准偏差和算术平均偏差表示结果,哪一种更合理?
4. 如何减少偶然误差?如何减少系统误差?
5. 某铁矿石中含铁 39.16%,若甲分析得结果为 39.12%,39.15% 和 39.18%,乙分析得 39.19%,39.24% 和 39.28%。试比较甲、乙两人分析结果的准确度和精密度。
6. 甲、乙两人同时分析一矿物中的含硫量。每次取样 3.5 g,分析结果分别报告为
甲:0.042%,0.041%
乙:0.04199%,0.04201%
哪一份报告是合理的?为什么?

习 题

1. 已知分析天平能称准至 ± 0.1 mg,要使试样的称量误差不大于 0.1%,则至少要称取试样多少克?
答:0.2 g
2. 某试样经分析测得含锰质量分数(%)为:41.24,41.27,41.23,41.26。求分析结果的平均偏差、标准偏差和变异系数。
答:0.015%,0.018%,0.44%
3. 某矿石中钨的质量分数(%)测定结果为:20.39,20.41,20.43。计算标准偏差 s 及置信度为 95% 时的置信区间。
答:0.02%,20.41% \pm 0.05%
4. 水中 Cl^- 含量,经 6 次测定,求得其平均值为 $35.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $s = 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,计算置信度为 90% 时平均值的置信区间。
5. 用 Q 检验法,判断下列数据中,有无舍去?置信度选为 90%。
(1) 24.26,24.50,24.73,24.63;

(2) 6.400, 6.416, 6.222, 6.408;

(3) 31.50, 31.68, 31.54, 31.82。

6. 测定试样中 P_2O_5 质量分数(%)，数据如下：

8.44, 8.32, 8.45, 8.52, 8.69, 8.38

用 Grubbs 法及 Q 检验法对可疑数据决定取舍，求平均值、平均偏差 \bar{d} 、标准偏差 s 和置信度选 90% 及 99% 的平均值的置信范围。

答： $\bar{x} = 8.47\%$ ， $\bar{d} = 0.09\%$ ， $s = 0.13\%$ ， $(8.47 \pm 0.01)\%$ ， $(8.47 \pm 0.21)\%$

7. 有一标样，其标准值为 0.123%，今用一新方法测定，得四次数据如下(%)：0.112, 0.118, 0.115 和 0.119，判断新方法是否存在系统误差。(置信度选 95%)

答：新方法存在系统误差

8. 用两种不同方法测得数据如下：

方法 1： $n_1 = 6$ $\bar{x}_1 = 71.26\%$ $s_1 = 0.13\%$

方法 2： $n_2 = 9$ $\bar{x}_2 = 71.38\%$ $s_2 = 0.11\%$

判断两种方法间有无显著性差异？

答：无显著性差异。

9. 用两种方法测定钢样中碳的质量分数(%)：

方法 1：数据为 4.08, 4.03, 3.94, 3.90, 3.96, 3.99。

方法 2：数据为 3.98, 3.92, 3.90, 3.97, 3.94。

判断两种方法的精密度是否有显著差别。

10. 下列数据中包含几位有效数字：

(1) 0.0251 (2) 0.2180 (3) 1.8×10^{-5} (4) $pH = 2.50$

11. 按有效数字运算规则，计算下列各式：

(1) $2.187 \times 0.854 + 9.6 \times 10^{-5} - 0.0326 \times 0.00814$ ；

(2) $51.38 / (8.709 \times 0.09460)$ ；

(3) $\frac{9.827 \times 50.62}{0.005164 \times 136.6}$ ；

(4) $\frac{1.5 \times 10^{-8} \times 6.1 \times 10^{-8}}{3.3 \times 10^{-6}}$

答：1.868, 62.36, 705.2, 1.7×10^{-5}

滴定分析 (Titrimetric Analysis)

- § 3 - 1 滴定分析概述
- § 3 - 2 滴定分析法的分类与滴定反应的条件
- § 3 - 3 标准溶液
- § 3 - 4 标准溶液浓度表示法
- § 3 - 5 滴定分析结果的计算

§ 3 - 1 滴定分析概述

使用滴定管将一种已知准确浓度的试剂溶液即标准溶液 (standard solution), 滴加到待测物的溶液中, 直到待测组分恰好完全反应, 即加入标准溶液的物质与待测组分的物质的量符合反应式的化学计量关系, 然后根据标准溶液的浓度和所消耗的体积, 算出待测组分的含量, 这一类分析方法统称为滴定分析法。滴加标准溶液的操作过程称为滴定 (titration)。滴加的标准溶液与待测组分恰好反应完全的这一点, 称为化学计量点 (stoichiometric point), 在化学计量点时, 反应往往没有易为人察觉的任何外部特征, 因此一般是在待测溶液中加入指示剂 (indicator) (如酚酞等), 利用指示剂颜色的突变来判断, 当指示剂变色时停止滴定, 这时称为滴定终点 (end point)。实际分析操作中滴定终点与理论上的化学计量点不一定能恰好符合, 它们之间往往存在很小的差别, 由此而引起的误差称为终点误差 (end point error)。

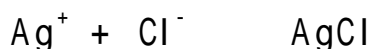
§ 3 - 2 滴定分析法的分类与滴定反应的条件

化学分析法是以化学反应为基础的, 滴定分析法是化学分析法中重要的一类分析方法。按照所利用的化学反应不同, 滴定分析法一般可分成下列四种:

(1) 酸碱滴定法 (又称中和法): 这是以质子传递反应为基础的一种滴定分析法, 可用来测定酸、碱, 其反应实质可用下式表示:



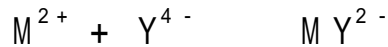
(2) 沉淀滴定法 (又称容量沉淀法): 这是以沉淀反应为基础的一种滴定分析法, 可用以对 Ag^+ 、 CN^- 、 SCN^- 及卤素等离子进行测定, 如银量法, 其反应如下:



(3) 配位滴定法 (又称络合滴定法): 这是以配位反应为基础的一种滴定分析法, 可用以对金属离子进行测定, 如用 EDTA 作配位剂, 有如下反应:

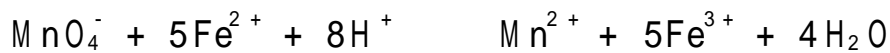
旧称等当点。

按照质子理论, B^- 表示碱, 参见 § 4 - 1。



式中: M^{2+} 表示二价金属离子, Y^{4-} 表示 EDTA 的阴离子。

(4) 氧化还原滴定法: 这是以氧化还原反应为基础的一种滴定分析法, 可用于测定具有氧化还原性质的物质及某些不具有氧化还原性质的物质, 如高锰酸钾法, 其反应如下:



化学反应很多, 但是适用于滴定分析法的化学反应必须具备下列条件:

(1) 反应定量地完成, 即反应按一定的反应式进行, 无副反应发生, 而且进行完全 ($> 99.9\%$), 这是定量计算的基础。

(2) 反应速率要快。对于速率慢的反应, 应采取适当措施提高其反应速率。

(3) 能用比较简便的方法确定滴定的终点。

凡是能满足上述要求的反应, 都可以应用于直接滴定法中, 即用标准溶液直接滴定被测物质。直接滴定法是滴定分析法中最常用和最基本的滴定方法。

如果反应不能完全符合上述要求, 可以采用如下的间接滴定法。

当反应速率较慢或待测物是固体时, 待测物中加入符合计量关系的标准溶液(或称滴定剂)后, 反应常常不能立即完成。此种情况下可于待测物中先加入一定量且过量的滴定剂, 待反应完成后, 再用另一种标准溶液滴定剩余的滴定剂。例如, Al^{3+} 与 EDTA 的配位反应的速率很慢, 不能用直接滴定法进行测定, 可于 Al^{3+} 溶液中先加入过量 EDTA 标准溶液并加热, 待 Al^{3+} 与 EDTA 反应完全后, 用标准 Zn^{2+} 或 Cu^{2+} 溶液滴定剩余的 EDTA; 又如对于固体 $CaCO_3$ 的测定, 可先加入过量 HCl 标准溶液, 待反应完成后, 用 NaOH 标准溶液滴定剩余的 HCl。

对于没有定量关系或伴有副反应的反应, 可以先用适当的试剂与待测物反应, 转换成一种能被定量滴定的物质, 然后再用适当的标准溶液进行滴定。例如在酸性溶液中, 强氧化剂可将 $S_2O_3^{2-}$ 氧化为 $S_4O_6^{2-}$ 及 SO_4^{2-} 等的混合物, 而且它们之间没有一定的化学计量关系。因此不能用硫代硫酸钠溶液直接滴定重铬酸钾及其他强氧化剂, 但是, 若在 $K_2Cr_2O_7$ 的酸性溶液中加入过量 KI, $K_2Cr_2O_7$ 与 KI 定量反应后析出的 I_2 就可以用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液直接滴定。

对于不能与滴定剂直接起反应的物质, 有时可以通过另一种化学反应, 以滴定法间接进行测定。例如 Ca^{2+} 没有可变价态, 不能直接用氧化还原法滴定, 但若将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 , 过滤并洗净后溶解于硫酸中, 再用 $KMnO_4$ 标准溶液滴定与 Ca^{2+} 结合的 $C_2O_4^{2-}$, 从而可以间接测定 Ca^{2+} 的含量。

由于间接法的广泛应用, 因而扩展了滴定分析的应用范围。

§ 3 - 3 标准溶液

滴定分析中必须使用标准溶液,最后要通过标准溶液的浓度和用量来计算待测组分的含量,因此正确地配制标准溶液,准确地标定标准溶液的浓度以及对有些标准溶液进行妥善保存,对于提高滴定分析的准确度有重大意义。

配制标准溶液一般有下列两种方法。

直接法 准确称取一定量的物质,溶解后,在容量瓶内稀释到一定体积,然后算出该溶液的准确浓度。用直接法配制标准溶液的物质,必须具备下列条件:

(1) 物质必须具有足够的纯度,即含量 99.9%,其杂质的含量应少到滴定分析所允许的误差限度以下。一般可用基准试剂或优级纯试剂。

(2) 物质的组成与化学式应完全符合。若含结晶水,其含量也应与化学式相符。

(3) 稳定。

但是用来配制标准溶液的物质大多不能满足上述条件,如酸碱滴定法中所用的盐酸,除了恒沸点的盐酸外,一般市售盐酸中的 HCl 含量有一定的波动;又如 NaOH 极易吸收空气中的 CO₂ 和水分,称得的质量不能代表纯 NaOH 的质量。因此,对这一类物质,不能用直接法配制标准溶液,而要用间接法配制。

间接法 粗略地称取一定量物质或量取一定量体积溶液,配制成接近于所需要浓度的溶液。这样配制的溶液,其准确浓度还是未知的,必须用基准物或另一种物质的标准溶液来测定它们的准确浓度。这种确定浓度的操作,称为标定(standardization)。

如欲配制 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 标准溶液,先配成约为 0.1 mol·L⁻¹ 的溶液,然后用该溶液滴定经准确称量的邻苯二甲酸氢钾,根据两者完全作用时 NaOH 溶液的用量和邻苯二甲酸氢钾的质量,即可算出 NaOH 溶液的准确浓度。

在上述标定手续中,邻苯二甲酸氢钾即为基准物。作为基准物,除了必须满足以直接法配制标准溶液的物质所应具备的三个条件外,为了降低称量误差,在可能的情况下,最好还具备第四个条件,即具有较大的摩尔质量。如邻苯二甲酸氢钾和草酸(H₂C₂O₄·2H₂O)都可用作为标定 NaOH 的基准物,但前者的摩尔质量大于后者,因此更适宜于用作基准物(参阅 § 3 - 5,例 7)。

§ 3 - 4 标准溶液浓度表示法

物质的量浓度

物质的量浓度(简称浓度),是指单位体积溶液所含溶质的物质的量(n)。如 B 物质的浓度以符号 c_B 表示,即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (3 - 1)$$

式中 V 为溶液的体积。浓度的常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

物质的量 n 的单位为摩尔(mol)。摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 0.012 kg 碳 - 12 的原子数目相等。如果系统中物质 B 的基本单元数目与 0.012 kg 碳 - 12 的原子数目一样多,则物质 B 的物质的量 n_B 就是 1 mol。如果物质 B 的基本单元数目与 0.018 kg 碳 - 12 的原子数目一样多,物质 B 的物质的量就是 1.5 mol。即物质 B 的物质的量 n_B 是正比于系统中 B 的基本单元数目 N_B 的量, $n_B \propto N_B$ 。

基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的某种特定组合。例如硫酸的基本单元可以是 H_2SO_4 ,也可以是 $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ 。当用 H_2SO_4 作基本单元时,98.08 g 的硫酸,其基本单元数与 0.012 kg 碳 - 12 的原子数目相等,因而 $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为 1 mol; 而用 $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ 作基本单元时,98.08 g 的硫酸,其基本单元数是 0.012 kg 碳 - 12 的原子数目的两倍,因而 $n_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为 2 mol。可见同样质量的物质,其物质的量随所选的基本单元不同而不同,因此说到系统中物质 B 的物质的量 n_B 和使用摩尔作单位时,必须注明基本单元,否则就没有明确的意义。同样在讲到物质的量的导出量时,例如浓度、摩尔质量等等,也必须指出基本单元。

物质 B 的物质的量 n_B 与物质 B 的质量 m_B 的关系为

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (3 - 2)$$

式中 M_B 为物质 B 的摩尔质量,其与所选用的基本单元有关,根据式(3 - 2),可以从溶质的质量求出溶质的物质的量,进而计算溶液的浓度。

例 1 已知硫酸密度为 $1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,其中 H_2SO_4 含量约为 95%,求每升硫酸中含有的 $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 、 $n_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4}$ 及其 $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 和 $c_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4}$ 。

解:根据式(3-2)得

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 1000 \text{ mL} \times 0.95}{98.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 17.8 \text{ mol}$$

$$n_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 1000 \text{ mL} \times 0.95}{49.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 35.6 \text{ mol}$$

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{17.8 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 17.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{35.6 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 35.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例2 欲配制 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 $0.2100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液 250 mL , 应称取 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 多少克?

解: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量为 $126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} &= c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \\ &= 0.2100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 250 \times 10^{-3} \text{ L} \times 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.619 \text{ g} \end{aligned}$$

滴 定 度

滴定度是指与每毫升标准溶液相当的被测组分的质量, 用 $T_{\text{被测物}/\text{滴定剂}}$ 表示。例如用来测定铁含量的 KMnO_4 标准溶液, 其浓度可用 $T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4}$ 或 $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4}$ 表示。

若 $T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4} = 0.005682 \text{ g/mL}$, 即表示 1 mL KMnO_4 溶液相当于 0.005682 g 铁, 也就是说, 1 mL 的 KMnO_4 标准溶液能把 0.005682 g Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。在生产实际中, 常常需要对大批试样测定其中同一组分的含量, 这时若用滴定度来表示标准溶液所相当的被测组分的质量, 则计算被测组分的含量就比较方便。如上例中, 如果已知滴定中消耗 KMnO_4 标准溶液的体积为 V , 则被测定铁的质量 $m_{\text{Fe}} = TV$ 。

浓度 c 与滴定度 T 之间关系推导如下:

对于一个化学反应:



A 为被测组分, B 为标准溶液, 若以 V_B 为反应完成时标准溶液消耗的体积 (mL), m_A 和 M_A 分别代表物质 A 的质量 (g) 和摩尔质量。当反应达到计量点时:

$$\frac{c_B V_B}{1000 b} = \frac{m_A}{a}$$

移项得

$$\frac{m_A}{V_B} = \frac{ac_B M_A}{1\ 000\ b}$$

由滴定度定义 $T_{A/B} = m_A / V_B$ 得到

$$T_{A/B} = \frac{a}{b} \cdot \frac{c_B M_A}{1\ 000} \quad (3 - 3)$$

例 3 求 $0.100\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液对 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的滴定度。

解: NaOH 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应是



即 $a = 1$, $b = 2$, 按式 (3 - 3), 得

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NaOH}} = \frac{a}{b} \cdot \frac{c_{\text{NaOH}} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{1\ 000} = \frac{1}{2} \times \frac{0.100\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 90.04\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1\ 000} = 0.004\ 502\ \text{g} \cdot \text{mL}$$

有时滴定度也可以用每毫升标准溶液中所含溶质的质量来表示, 如 $T_{\text{I}_2} = 0.014\ 68\ \text{g} \cdot \text{mL}$, 即每毫升标准碘溶液含有碘 $0.014\ 68\ \text{g}$ 。这种表示方法的应用范围不及上一种表示法广泛。

§ 3 - 5 滴定分析结果的计算

滴定分析是用标准溶液去滴定被测组分的溶液, 由于对反应物选取的基本单元不同, 可以用两种不同的计算方法。

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

被测组分的物质的量 n_A 与滴定剂的物质的量 n_B 的关系

在直接滴定法中, 设被测组分 A 与滴定剂 B 间的反应为



当滴定到达化学计量点时, $a\ \text{mol}$ A 恰好与 $b\ \text{mol}$ B 作用完全, 即

$$n_A \quad n_B = a \quad b$$

故

$$n_A = \frac{a}{b} n_B \quad n_B = \frac{b}{a} n_A \quad (3 - 4)$$

例如用 Na_2CO_3 作基准物标定 HCl 溶液的浓度时,其反应式是



则

$$n_{\text{HCl}} = 2 n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

若被测物是溶液,其体积为 V_A ,浓度为 c_A ;到达化学计量点时用去浓度为 c_B 的滴定剂的体积为 V_B ,则

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

例如用已知浓度的 NaOH 标准溶液测定 H_2SO_4 溶液浓度,其反应式为



滴定达到化学计量点时,则

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{2 V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

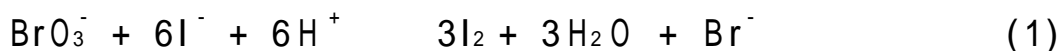
上述关系式也能用于有关溶液稀释的计算中。因为溶液稀释后,浓度虽然降低了,但所含溶质的物质的量没有改变,所以

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

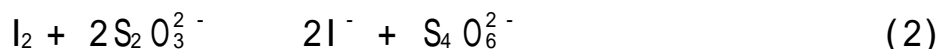
式中: c_1 、 V_1 分别为稀释前溶液的浓度和体积; c_2 、 V_2 分别为稀释后溶液的浓度和体积。

在间接法滴定中涉及两个或两个以上反应,应从总的反应中找出实际参加反应物质的物质的量之间的关系。例如在酸性溶液中以 KBrO_3 为基准物标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度时反应分两步进行:

首先,在酸性溶液中 KBrO_3 与过量的 KI 反应析出 I_2 :



然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液为滴定剂,滴定析出的 I_2 :

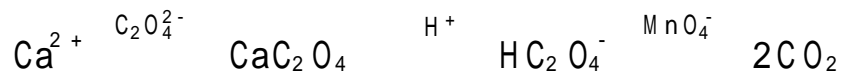


I^- 在前一反应中被氧化成 I_2 ,而在后一反应中 I_2 又被还原成 I^- ,实际上总的反应相当于 KBrO_3 氧化了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。在反应(1)中 1 mol KBrO_3 产生 3 mol I_2 ,而反应(2)中 1 mol I_2 和 2 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应,结合反应(1)与(2), KBrO_3 与

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之间的数量关系是 1 : 6, 即

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 6 n_{\text{KBrO}_3}$$

又如用 KMnO_4 法滴定 Ca^{2+} , 经过如下几步:



此处 Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应摩尔比是 1 : 1, 而 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 KMnO_4 是按 5 : 2 的摩尔比互相反应的:



故

$$n_{\text{Ca}} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4}$$

被测组分质量分数的计算

若称取试样的质量为 m_s , 测得被测组分的质量为 m , 则被测组分在试样中的质量分数 w_A 为

$$w_A = \frac{m}{m_s} \times 100\% \quad (3-5)$$

在滴定分析中, 被测组分的物质的量 n_A 是由滴定剂的浓度 c_B 、体积 V_B 以及被测组分与滴定剂反应的摩尔比 $a : b$ 求得的, 即

$$n_A = \frac{a}{b} n_B = \frac{a}{b} c_B \cdot V_B$$

根据式(3-2)得

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

即可求得被测组分的质量 m_A :

$$m_A = \frac{a}{b} c_B \cdot V_B \cdot M_A$$

于是

$$w_A = \frac{\frac{a}{b} c_B \cdot V_B \cdot M_A}{m_s} \times 100\% \quad (3-6)$$

这是滴定分析中计算被测组分的质量分数的一般通式。

计算示例

例1 欲配制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 500 mL, 应取 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸多少毫升?

解: 设应取盐酸 $x \text{ mL}$, 则

$$\begin{aligned} x \cdot 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} &= 500 \text{ mL} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ x &= 8.3 \text{ mL} \end{aligned}$$

例2 中和 20.00 mL $0.09450 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液, 需用 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液多少毫升?

解: $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$n_{\text{NaOH}} = 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{c_{\text{NaOH}}} = \frac{2n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{c_{\text{NaOH}}} = \frac{2c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{c_{\text{NaOH}}} = \frac{2 \times 0.09450 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ mL}}{0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 18.90 \text{ mL}$$

例3 有一 KOH 溶液, 22.59 mL 能中和草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.3000 g。求该 KOH 溶液的浓度。

解: 此滴定的反应为



$$n_{\text{KOH}} = 2n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{KOH}} &= \frac{n_{\text{KOH}}}{V_{\text{KOH}}} = \frac{2n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{KOH}}} = \frac{2m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} V_{\text{KOH}}} = \frac{2 \times 0.3000 \text{ g}}{126.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 22.59 \times 10^{-3} \text{ L}} \\ &= 0.2106 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

例4 选用邻苯二甲酸氢钾作基准物, 标定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的准确浓度。今欲把用去的 NaOH 溶液体积控制为 25 mL 左右, 应称取基准物多少克? 如改用草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 作基准物, 应称取多少克?

解: 以邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 作基准物时, 其滴定反应式为



所以

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \cdot M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \\ &= 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 204.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.5 \text{ g} \end{aligned}$$

若以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作基准物, 由上例可知

$$n_{\text{NaOH}} = 2n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{2} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 121.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.16 \text{ g}$$

由此可见,采用邻苯二甲酸氢钾作基准物可减少称量上的相对误差。

例5 测定工业纯碱中 Na_2CO_3 的含量时,称取 0.2457 g 试样,用 $0.2071 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液滴定,以甲基橙指示终点,用去 HCl 标准溶液 21.45 mL。求纯碱中 Na_2CO_3 的质量分数。

解:此滴定反应是



$$\begin{aligned} W_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} = \frac{\frac{1}{2} n_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} = \frac{\frac{1}{2} c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \times 0.2071 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 21.45 \times 10^{-3} \text{ L} \times 106.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.2457 \text{ g}} \\ &= 0.9582 = 95.82\% \end{aligned}$$

例6 有一 KMnO_4 标准溶液,已知其浓度为 $0.02010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,求其 $T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4}$ 和 $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4}$ 。如果称取试样 0.2718 g,溶解后将溶液中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,然后用 KMnO_4 标准溶液滴定,用去 26.30 mL,求试样中 Fe, Fe_2O_3 的质量分数。

解:此滴定反应是



$$n_{\text{Fe}} = 5 n_{\text{KMnO}_4}$$

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4}$$

依据式(3-3)得

$$\begin{aligned} T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4} &= \frac{5}{1} \cdot \frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}}}{1000} = \frac{5}{1} \cdot \frac{0.02010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} \\ &= 0.005613 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

同理

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4}$$

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4} = \frac{5}{2} \cdot \frac{0.02010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 159.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.008025 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$W_{\text{Fe}} = \frac{T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{m_s} = \frac{0.005613 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 26.30 \text{ mL}}{0.2718 \text{ g}} = 0.5431 = 54.31\%$$

$$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{m_s} = \frac{0.008025 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 26.30 \text{ mL}}{0.2718 \text{ g}} = 0.7765 = 77.65\%$$

假如选取分子、离子或这些粒子的某种特定组合作为反应物的基本单元,这时滴定分析结果计算的依据为:滴定到达化学计量点时,被测物质的物质的

量与标准溶液的物质的量相等。例如对于进行质子转移的酸碱反应,根据反应中转移的质子数来确定酸碱的基本单元,即以转移一个质子的特定组合作为反应物的基本单元。例如 H_2SO_4 与 NaOH 之间的反应为



在反应中 NaOH 转移一个质子,因此选取 NaOH 作基本单元; H_2SO_4 转移二个质子,选取 $(1/2)\text{H}_2\text{SO}_4$ 作基本单元,1 mol 酸与 1 mol 碱将转移 1 mol 质子,参加反应的硫酸和氢氧化钠的物质的量分别为

$$n_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

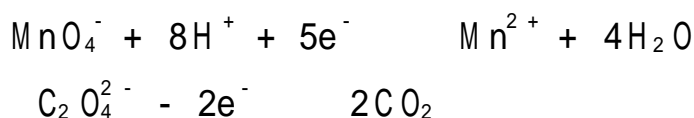
$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

由于反应中 H_2SO_4 给出的质子数必定等于 NaOH 接受的质子数,因此根据质子转移数选取基本单元后,就使酸碱反应到达化学计量点时二反应物的物质的量相等。

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = c_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

氧化还原反应是电子转移的反应,其反应物基本单元的选取应根据反应中转移的电子数,例如 KMnO_4 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应为



反应中 MnO_4^- 得到五个电子, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 失去二个电子,因此应选取 $(1/5)\text{KMnO}_4$ 和 $(1/2)\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分别作为氧化剂和还原剂的基本单元,这样 1 mol 氧化剂和 1 mol 还原剂反应时就转移 1 mol 的电子,由于反应中还原剂给出的电子数和氧化剂所获得的电子数相等,因此在化学计量点时氧化剂和还原剂的物质的量也相等。

例 7 称取 0.1500 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 基准物,溶解后在强酸溶液中用 KMnO_4 滴定,用去 20.00 mL,计算该溶液的浓度。

解:分别选取 $(1/5)\text{KMnO}_4$ 和 $(1/2)\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作基本单元,反应到达化学计量点时,二反应物的物质的量相等,则

$$n_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} = n_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} = \frac{n_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{n_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}$$

$$= \frac{0.1500 \text{ g}}{\frac{134.0}{2} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.1119 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由上述可知,选择基本单元的标准不同,所列计算式也不相同。总之,如取1个分子或离子作为基本单元,则在列出反应物A、B的物质的量 n_A 与 n_B 的数量关系时,要考虑反应式的系数比;若从反应式的系数出发,以分子或离子的某种特定组合为基本单元如 $(1/2)\text{H}_2\text{SO}_4$, $(1/6)\text{KBrO}_3$,则 $n_A = n_B$ 。

注:在本书中,如浓度未注明基本单元,都是指1个分子或离子作为基本单元。

思 考 题

1. 什么叫滴定分析?它的主要分析方法有哪些?
2. 能用于滴定分析的化学反应必须符合哪些条件?
3. 什么是化学计量点?什么是终点?
4. 下列物质中哪些可以用直接法配制标准溶液?哪些只能用间接法配制?
 H_2SO_4 , KOH , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
5. 表示标准溶液浓度的方法有几种?各有何优缺点?
6. 基准物条件之一是要具有较大的摩尔质量,对这个条件如何理解?
7. 若将 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基准物长期放在有硅胶的干燥器中,当用它标定 NaOH 溶液的浓度时,结果是偏低还是偏高?
8. 什么叫滴定度?滴定度与物质的量浓度如何换算?试举例说明。

习 题

1. 已知浓硝酸的相对密度1.42,其中含 HNO_3 约为70%,求其浓度。如欲配制1L 0.25 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液,应取这种浓硝酸多少毫升?

答:16 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;约16 mL

2. 已知浓硫酸的相对密度为1.84,其中 H_2SO_4 含量约为96%。如欲配制1L 0.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液,应取这种浓硫酸多少毫升?

答:11.1 mL

3. 有一 NaOH 溶液,其浓度为0.5450 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,取该溶液100.0 mL,需加水多少毫升方能配成0.5000 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液?

答:9.0 mL

4. 欲配制0.2500 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液,现有0.2120 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液1000 mL,应加入1.121 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液多少毫升?

答:43.63 mL

5. 中和下列酸溶液,需要多少毫升0.2150 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液?

(1) 22.53 mL 0.1250 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液;

(2) 20.52 mL 0.2040 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液。

答:26.20 mL;19.47 mL

6. 假如有一邻苯二甲酸氢钾试样,其中邻苯二甲酸氢钾含量约为 90%,余为不与碱作用的杂质,今用酸碱滴定法测定其含量。若采用浓度为 $1.000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液滴定之,欲控制滴定时碱溶液体积在 25 mL 左右,则:

(1) 需称取上述试样多少克?

(2) 以浓度为 $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碱溶液代替 $1.000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碱溶液滴定,重复上述计算。

(3) 通过上述(1)(2)计算结果,说明为什么在滴定分析中通常采用的滴定剂浓度为 $0.1 \sim 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

答:4.6 g, 0.046 g

7. 计算下列溶液的滴定度,以 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 表示:

(1) 以 $0.2015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液,用来测定 $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NH}_3$;

(2) 以 $0.1896 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,用来测定 $\text{HNO}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$ 。

答:(1) 0.01068, 0.003432;

(2) 0.01195, 0.01139

8. 计算 $0.01135 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液对 CaO 的滴定度。

答: $0.001273 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

9. 已知高锰酸钾溶液浓度为 $T_{\text{CaCO}_3/\text{KMnO}_4} = 0.005005 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,求此高锰酸钾溶液的浓度及它对铁的滴定度。

答: $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $0.005585 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

10. 30.0 mL $0.150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液和 20.0 mL $0.150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液相混合,所得溶液是酸性、中性、还是碱性?计算过量反应物的浓度。

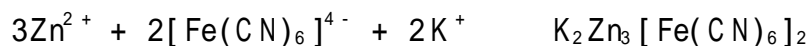
答:碱性, $0.0150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

11. 滴定 0.1560 g 草酸的试样,用去 $0.1011 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 22.60 mL。求草酸试样中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数。

12. 分析不纯 CaCO_3 (其中不含干扰物质)时,称取试样 0.3000 g,加入浓度为 $0.2500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液 25.00 mL。煮沸除去 CO_2 ,用浓度为 $0.2012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液返滴过量酸,消耗了 5.84 mL。计算试样中 CaCO_3 的质量分数。

答:84.66%

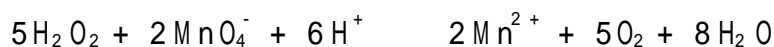
13. 在 500 mL 溶液中,含有 9.21 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。计算该溶液的浓度及在以下反应中对 Zn^{2+} 的滴定度:



答: $0.0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $4.90 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$

14. 相对密度为 1.01 的含 3.00% 的 H_2O_2 溶液 2.50 mL,与 $c_{\text{KMnO}_4} = 0.200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液完全作用,需此浓度的 KMnO_4 溶液多少毫升?

已知滴定反应为



答:22.3 mL

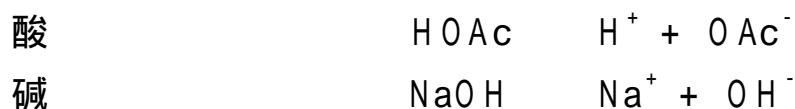
酸碱滴定法 (Acid - Base Titration)

- § 4 - 1 酸碱平衡的理论基础
- § 4 - 2 不同 pH 溶液中酸碱存在形式的分布情况
——分布曲线
- § 4 - 3 酸碱溶液 pH 的计算
- § 4 - 4 酸碱滴定终点的指示方法
- § 4 - 5 一元酸碱的滴定
- § 4 - 6 多元酸、混合酸和多元碱的滴定
- § 4 - 7 酸碱滴定法应用示例
- § 4 - 8 酸碱标准溶液的配制和标定
- § 4 - 9 酸碱滴定法结果计算示例
- § 4 - 10 非水溶液中的酸碱滴定

酸碱滴定法所涉及的反应是酸碱反应,因此,首先必须对酸碱平衡的基础理论进行简要的讨论,然后再介绍酸碱滴定法的有关理论和应用。

§ 4 - 1 酸碱平衡的理论基础

众所周知,根据酸碱电离理论,电解质离解时所生成的阳离子全部是 H^+ 的是酸,离解时所生成的阴离子全部是 OH^- 是碱。例如:



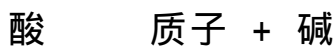
酸碱发生中和反应生成盐和水:



但电离理论有一定局限性,它只适用于水溶液,不适用于非水溶液,而且也不能解释有的物质(如 NH_3 等)不含 OH^- ,但却具有碱性的事实。为了进一步认识酸碱反应的本质和便于对水溶液和非水溶液中的酸碱平衡问题统一加以考虑,现引入酸碱质子理论。

酸碱质子理论

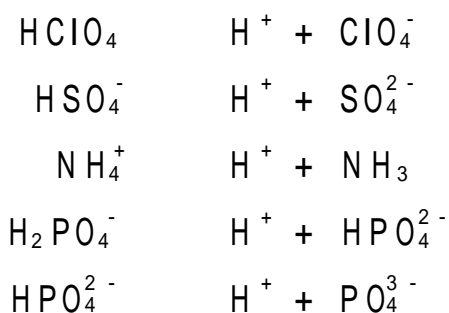
酸碱质子理论 (proton theory) 是在 1923 年由布朗斯台德 (Br nsted) 提出的。根据质子理论,凡是能给出质子 (H^+) 的物质是酸;凡是能接受质子的物质是碱,它们之间的关系可用下式表示之:



例如:



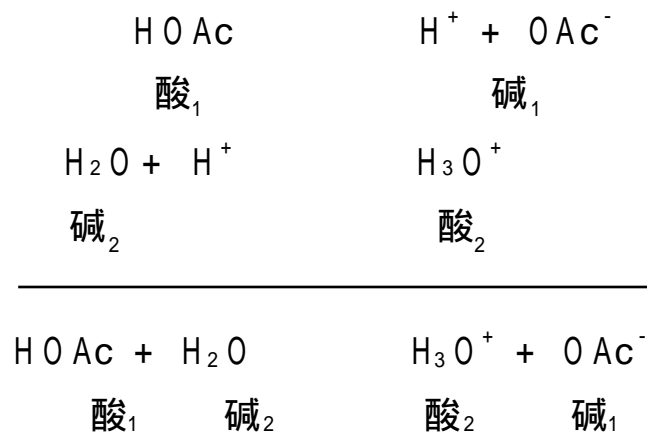
上式中的 $HOAc$ 是酸,它给出质子后,转化成的 OAc^- 对于质子具有一定的亲和力,能接受质子,因而 OAc^- 是一种碱。这种因一个质子的得失而互相转变的每一对酸碱,称为共轭酸碱对。关于共轭酸碱对还可再举数例如下:





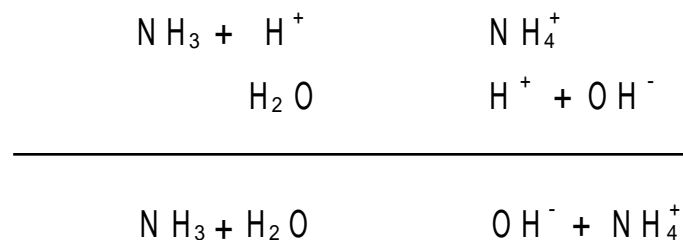
可见酸碱可以是阳离子、阴离子,也可以是中性分子。

上面各个共轭酸碱对的质子得失反应,称为酸碱半反应,它们和氧化还原反应中的半电池反应相类似。由于质子的半径极小,电荷密度极高,它不可能在水溶液中独立存在(或者说只能瞬间存在),因此上述的各种酸碱半反应在溶液中也并不能单独进行,而是当一种酸给出质子时,溶液中必定有一种碱来接受质子。例如 HOAc 在水溶液中离解时,作为溶剂的水就是接受质子的碱,它们的反应可以表示如下:



两个共轭酸碱对相互作用而达平衡,这也和两个半电池反应相互结合而成氧化还原反应相类似。

同样,碱在水溶液中接受质子的过程,也必须有溶剂水分子参加。例如:



同样也是两个共轭酸碱对相互作用而达平衡。在这个平衡中作为溶剂的水起了酸的作用。与 HOAc 在水中离解的情况相比较可知,水是一种两性溶剂。

由于水分子的两性作用,一个水分子可以从另一个水分子夺取质子而形成 H_3O^+ 和 OH^- , 即



在水分子之间存在着的质子传递作用,称为水的质子自递作用。这种作用的平衡常数称为水的质子自递常数,用 K_w 表示:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

水合质子 H_3O^+ 也常常简写作 H^+ , 因此水的质子自递常数常简写作:

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

这个常数就是水的离子积, 在 25 时等于 10^{-14} , 于是

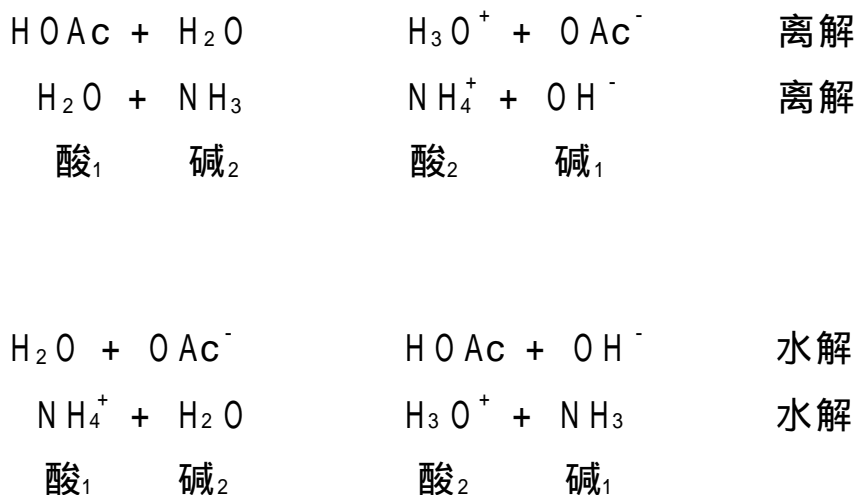
$$K_w = 10^{-14} \quad \text{p}K_w = 14$$

根据质子理论, 酸和碱的中和反应也是一种质子的转移过程, 例如 HCl 与 NH_3 反应:



反应的结果是各反应物转化为它们各自的共轭酸或共轭碱。

人们通常说的盐的水解过程, 实质上也是质子的转移过程。它们和酸碱离解过程在本质上是相同的, 例如:



上述的最后两个反应式也可分别看作 HOAc 的共轭碱 OAc^- 的离解反应和 NH_3 的共轭酸 NH_4^+ 的离解反应。总之, 各种酸碱反应过程都是质子转移过程, 因此运用质子理论就可以找出各种酸碱反应的共同基本特征。

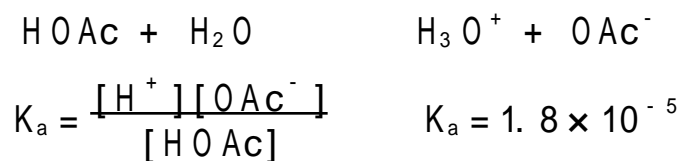
酸碱离解平衡

酸碱的强弱取决于物质给出质子或接受质子能力的强弱。给出质子的能力越强, 酸性就越强; 反之就越弱。同样, 接受质子的能力越强, 碱性就越强; 反

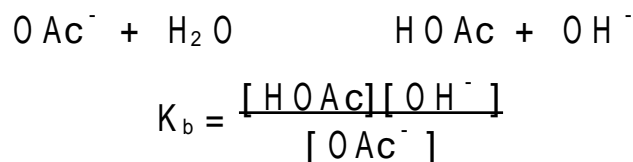
之就越弱。

在共轭酸碱对中,如果酸越容易给出质子,酸性越强,则其共轭碱对质子的亲和力就越弱,就越不容易接受质子,碱性就越弱。例如 HClO_4 、 HCl 是强酸,它们的共轭碱 ClO_4^- 、 Cl^- 都是弱碱。反之,酸越弱,给出质子的能力也越弱,则其共轭碱就越容易接受质子,因而碱性也就越强。例如 NH_4^+ 、 HS^- 等是弱酸,它们的共轭碱 NH_3 是较强的碱, S^{2-} 则是强碱。

可以通过酸碱的离解常数 K_a 与 K_b (见附录一) 的大小,定量地说明它们的强弱程度。例如 HOAc :



HOAc 的共轭碱 OAc^- 的离解常数 K_b 为



显然,共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 有下列关系:

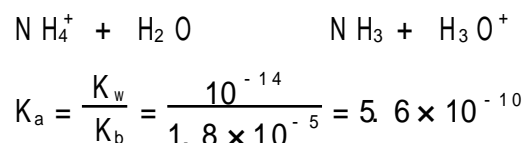
$$K_a \cdot K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \quad (25)$$

例 1 已知 NH_3 的离解反应为

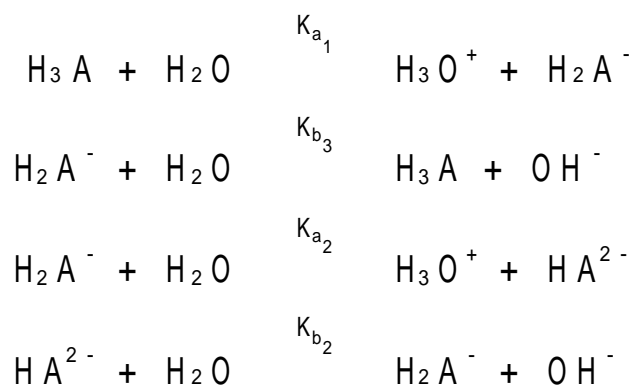


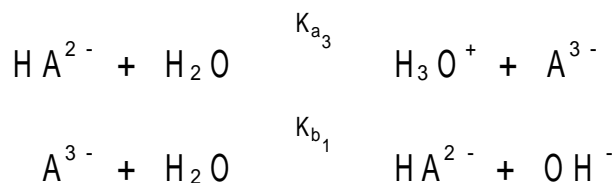
求 NH_3 的共轭酸的离解常数 K_a 。

解: NH_3 的共轭酸为 NH_4^+ , 它的离解反应为



对于多元酸,要注意 K_a 与 K_b 的对应关系,如三元酸 H_3A 在水溶液中:

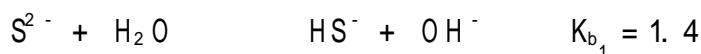




则

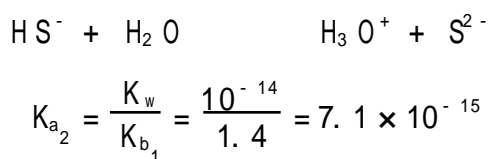
$$K_{a_1} \cdot K_{b_3} = K_{a_2} \cdot K_{b_2} = K_{a_3} \cdot K_{b_1} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

例2 S^{2-} 与 H_2O 的反应为



求 S^{2-} 的共轭酸的离解常数 K_{a_2} 。

解: S^{2-} 的共轭酸为 HS^- , 其离解反应为



例3 试求 HPO_4^{2-} 的 $\text{p}K_{b_2}$ 和 K_{b_2} 。

解: HPO_4^{2-} 为两性物质, 既可作为酸失去质子(以 $\text{p}K_{a_3}$ 衡量其强度), 也可作为碱获得质子(以 $\text{p}K_{b_2}$ 衡量其强度)。现需求 HPO_4^{2-} 的 $\text{p}K_{b_2}$, 所以应查出它的共轭酸 H_2PO_4^- 的 $\text{p}K_{a_2}$, 经查表可知 $K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}$, 即 $\text{p}K_{a_2} = 7.20$ 。

由于

$$K_{a_2} \cdot K_{b_2} = 10^{-14}$$

所以

$$\text{p}K_{b_2} = 14 - \text{p}K_{a_2} = 14 - 7.20 = 6.80$$

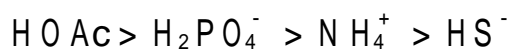
即

$$K_{b_2} = 1.6 \times 10^{-7}$$

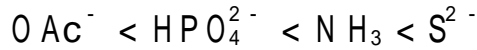
为了比较 $\text{HOAc} - \text{OAc}^-$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ 、 $\text{HS}^- - \text{S}^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 四对共轭酸碱对的强弱情况, 将上述例题中的有关数据列成下表:

共轭酸碱对	K_a	K_b
$\text{HOAc} - \text{OAc}^-$	1.8×10^{-5}	5.6×10^{-10}
$\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$	6.3×10^{-8}	1.6×10^{-7}
$\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$	5.6×10^{-10}	1.8×10^{-5}
$\text{HS}^- - \text{S}^{2-}$	7.1×10^{-15}	1.4

可以看出, 这四种酸的强度顺序为



而它们共轭碱的强度恰好相反, 为



这就定量说明了,酸越强,其共轭碱越弱;反之,酸越弱,它的共轭碱越强的规律。

§ 4 - 2 不同 pH 溶液中酸碱存在形式的分布情况 ——分布曲线

从酸(或碱)离解反应式可知,当共轭酸碱对处于平衡状态时,溶液中存在着 H_3O^+ 和不同的酸碱形式。这时它们的浓度称为平衡浓度(equilibrium concentration),各种存在形式平衡浓度之和称为总浓度或分析浓度(analytical concentration),某一存在形式的平衡浓度占总浓度的分数,即为该存在形式的分布系数(distribution coefficient),以 δ 表示之。当溶液的 pH 发生变化时,平衡随之移动,以致酸碱存在形式的分布情况也跟着变化。分布系数 δ 与溶液 pH 间的关系曲线称为分布曲线(distribution curve)。讨论分布曲线可帮助我们深入理解酸碱滴定的过程、终点误差以及分步滴定的可能性,而且也有利于了解配位滴定与沉淀反应条件的选择原则。现对一元酸、二元酸和三元酸的分布系数的计算和分布曲线分别讨论如下。

一元酸 例如 HOAc , 设它的总浓度为 c 。它在溶液中以 HOAc 和 OAc^- 两种形式存在,它们的平衡浓度分别为 $[\text{HOAc}]$ 和 $[\text{OAc}^-]$, 则 $c = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-]$ 。又设 HOAc 所占的分数为 δ_1 , OAc^- 所占的分数为 δ_0 , 则

$$\delta_1 = \frac{[\text{HOAc}]}{c} = \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (4 - 1a)$$

同理可得

$$\delta_0 = \frac{[\text{OAc}^-]}{c} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (4 - 1b)$$

显然,各种组分分布系数之和等于 1, 即

$$\delta_1 + \delta_0 = 1$$

如果以 pH 为横坐标,各存在形式的分布系数为纵坐标,可得如图 4 - 1 所示的分布曲线。从图中可以看到:

当 $\text{pH} = \text{p}K_a$ 时, $\delta_0 = \delta_1 = 0.5$, 即溶

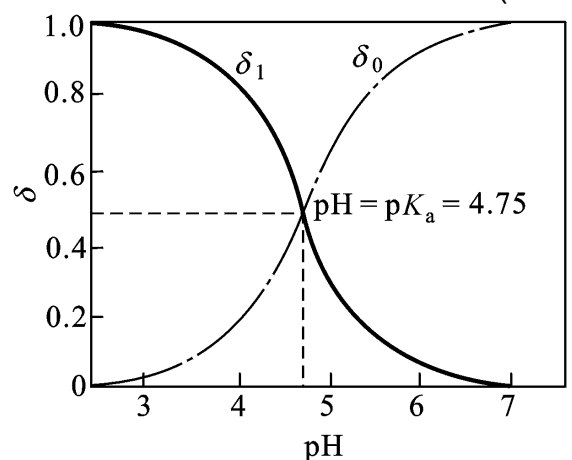


图 4 - 1 HOAc 、 OAc^- 分布系数与溶液 pH 的关系曲线

液中 HOAc 与 OAc^- 两种形式各占 50 % ;

当 $\text{pH} = \text{p}K_a$ 时, $\delta_1 = 0.5$, 即溶液中 HOAc 为主要的存在形式;

当 $\text{pH} = \text{p}K_a$ 时, $\delta_1 = 0.5$, 即溶液中 OAc^- 为主要的存在形式。

二元酸 例如草酸, 在溶液中的存在形式是 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。根据物料平衡, 草酸的总浓度 c 应为上述三种存在形式的平衡浓度之和, 即

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

如果以 δ_2 、 δ_1 、 δ_0 分别代表 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分布系数, 则

$$\begin{aligned} \delta_2 &= \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{c} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} + \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{K_{a_1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \end{aligned} \quad (4-2a)$$

同理

$$\delta_1 = \frac{K_{a_1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \quad (4-2b)$$

$$\delta_0 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \quad (4-2c)$$

于是可得图 4-2 所示的分布曲线。由图可知:

当 $\text{pH} = \text{p}K_{a_1}$ 时, $\delta_2 = \delta_1 = 0.5$, 溶液中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为主要的存在形式;

当 $\text{p}K_{a_1} < \text{pH} < \text{p}K_{a_2}$ 时, $\delta_1 = 0.5$ 和 $\delta_2 = 0.5$, 溶液中 HC_2O_4^- 为主要的存在形式;

当 $\text{pH} = \text{p}K_{a_2}$ 时, $\delta_1 = \delta_0 = 0.5$, 溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 为主要的存在形式。

由于草酸的 $\text{p}K_{a_1} = 1.23$, $\text{p}K_{a_2} = 4.19$, 比较接近, 因此在 HC_2O_4^- 的优势区内, 各种形式的存在情况比较复杂。计算表明, 在 $\text{pH} = 2.2 \sim 3.2$

时, 明显出现三种组分同时存在的状况, 而在 $\text{pH} = 2.71$ 时, 虽然 HC_2O_4^- 的分布系数达到最大(0.938), 但 δ_2 与 δ_0 的数值也各占 0.031。

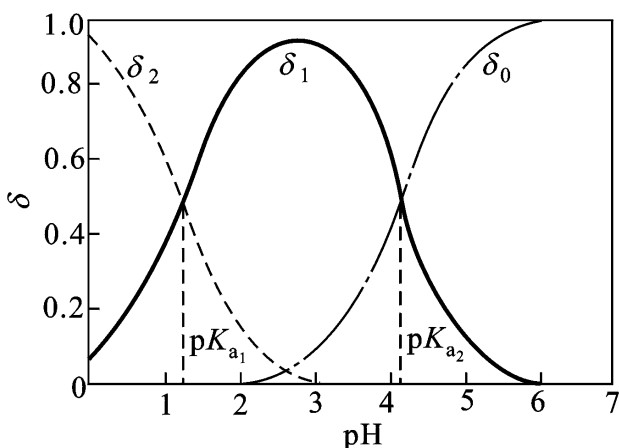


图 4-2 草酸溶液中各种存在形式的分布系数与溶液 pH 的关系曲线

例 4 计算酒石酸在 pH 3.71 时,三种存在形式的分布系数。

解:酒石酸为二元酸,查表得 $pK_{a_1} = 3.04, pK_{a_2} = 4.37$ 。

$$\delta_2 = \frac{(10^{-3.71})^2}{(10^{-3.71})^2 + 10^{-3.04} \times 10^{-3.71} + 10^{-3.04} \times 10^{-4.37}} = 0.149$$

同理可求得 $\delta_1 = 0.698, \delta_0 = 0.153$

三元酸 例如 H_3PO_4 , 情况更复杂些,以 $\delta_3, \delta_2, \delta_1$ 和 δ_0 分别表示 $H_3PO_4, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$ 和 PO_4^{3-} 的分布系数,仿照二元酸分布系数的推导方法,可得下列各分布系数的计算公式:

$$\delta_3 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a_1}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (4-3a)$$

$$\delta_2 = \frac{K_{a_1}[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a_1}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (4-3b)$$

$$\delta_1 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H^+]}{[H^+]^3 + K_{a_1}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (4-3c)$$

$$\delta_0 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H^+]^3 + K_{a_1}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (4-3d)$$

图 4 - 3 为磷酸溶液中各种存在形式的分布曲线。由于 H_3PO_4 的 $pK_{a_1} = 2.12, pK_{a_2} = 7.20, pK_{a_3} = 12.36$, 三者相差较大,各存在形式同时共存的情况不如草酸明显:

当 $pH < pK_{a_1}$ 时, $\delta_3 \approx 1$, 溶液中 H_3PO_4 为主要的存在形式;

当 $pK_{a_1} < pH < pK_{a_2}$ 时, $\delta_2 \approx 1$ 和 $\delta_3 \approx 0$, 溶液中 $H_2PO_4^-$ 占优势;

当 $pK_{a_2} < pH < pK_{a_3}$ 时, $\delta_1 \approx 1$ 和 $\delta_2 \approx 0$, 溶液中 HPO_4^{2-} 占优势;

当 $pH > pK_{a_3}$ 时, $\delta_0 \approx 1$, 溶液中 PO_4^{3-} 为主要的存在形式。

应该指出,在 $pH = 4.7$ 时,虽然 $H_2PO_4^-$ 占 99.4%, 而另外两种形式 (H_3PO_4 和 HPO_4^{2-}) 各占 0.3%。同样,当 $pH = 9.8$ 时, HPO_4^{2-} 占绝对优势 (99.5%), 而 $H_2PO_4^-$ 和 PO_4^{3-} 也各占 0.3%。这两种 pH 情况下,由于各次要的存在形式所

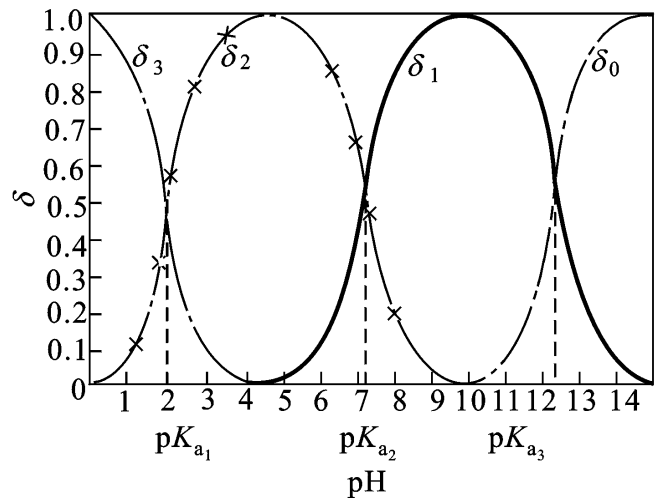


图 4 - 3 磷酸溶液中各种存在形式的分布系数与溶液 pH 的关系曲线

占比重甚微,因而无法在分布曲线图中明显表达出来。因为 H_3PO_4 的三个离解常数相差较大,所以有可能进行分步滴定, § 4 - 6 将进一步讨论这一问题。

本节采用代数法计算分布系数的公式较长,而且计算也较为繁琐。还可以通过其他的途径,直接由给定的 pH 与 pK 之差计算分布系数,该种计算方法较为简便。

§ 4 - 3 酸碱溶液 pH 的计算

许多化学反应都与介质的 pH 有密切关系,酸碱滴定过程中更加需要了解溶液的 pH 变化情况,因此在学习酸碱滴定法之前,先讨论各种酸碱溶液 pH 的计算方法。

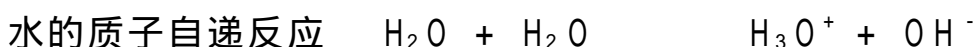
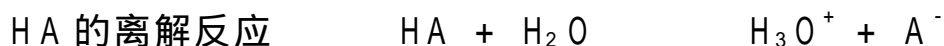
本节计算溶液 pH 的途径是:首先从化学反应出发,全面考虑由于溶液中存在的各种物质提供或消耗质子而影响 pH 的因素,找出各因素之间的关系,然后在允许的计算误差范围内,进行合理简化,求得结果。

为了突出重点,本节仅讨论一元弱酸(碱)和两性物质溶液 pH 的计算,对于其他的酸碱溶液,如强酸(碱)、多元酸、缓冲溶液 pH 的计算,则用简表形式直接列出计算公式和使用条件,不再作详细推导。

质子条件

酸碱反应都是物质间质子转移的结果,能够准确反映整个平衡体系中质子转移的严格的数量关系式,称为质子条件(proton balance equation, PBE)。列出质子条件的步骤是:先选择溶液中大量存在并且参加质子转移的物质作为参考水平,然后判断溶液中哪些物质得到了质子,哪些物质失去了质子,当然,总的得失质子的物质的量(单位: mol)应该相等,列出的等式,即为质子条件。由质子条件即可求算溶液中的 $[\text{H}^+]$ 。

例如,在一元弱酸(HA)的水溶液中,大量存在并参加质子转移的物质是 HA 和 H_2O ,选择两者作为参考水平。由于存在下列两个反应:

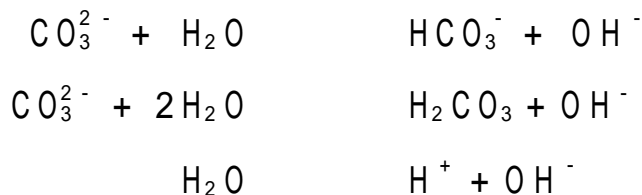


因而溶液中除 HA 和 H_2O 外,还有 H_3O^+ 、 A^- 和 OH^- ,从参考水平出发考查得失质子情况,可知 H_3O^+ 是得质子的产物(以下简作 H^+),而 A^- 和 OH^- 是失质

子的产物。总的得失质子的物质的量应该相等,可写出质子条件如下:

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

又如对于 Na_2CO_3 的水溶液,选择 CO_3^{2-} 和 H_2O 作为参考水平,由于存在下列反应:



将各种存在形式与参考水平相比较,可知 OH^- 为失质子的产物, HCO_3^- 、 H_2CO_3 和第三个反应式中的 H^+ (即 H_3O^+) 都是得质子产物,但请注意其中 H_2CO_3 得到 2 个质子,在列出质子条件式时,应在 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 前乘以系数 2,以使得失质子的物质的量相等,因此 Na_2CO_3 溶液的质子条件为

$$[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-] \quad (4 - 5)$$

也可以通过溶液中各存在形式的物料平衡(某组分的总浓度等于其各有关存在形式平衡浓度之和)与电荷平衡(溶液中正离子的总电荷数等于负离子的总电荷数,以维持溶液的电中性)得出质子条件。仍以 Na_2CO_3 水溶液为例,设 Na_2CO_3 的总浓度为 c 。

$$\text{物料平衡: } [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = c$$

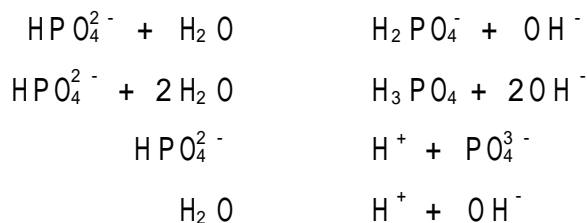
$$[\text{Na}^+] = 2c$$

$$\text{电荷平衡: } [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

将上列三式进行整理,也可得到式(4 - 5)所示的质子条件。

例 1 写出 Na_2HPO_4 水溶液的质子条件。

解:根据参考水平的选择标准,确定 H_2O 和 HPO_4^{2-} 为参考水平,溶液中质子转移反应有



质子条件为

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

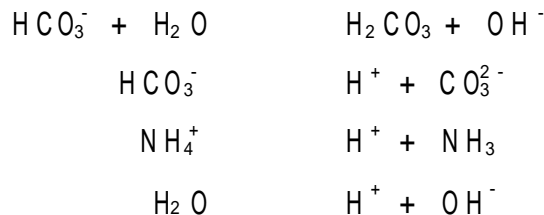
例 2 写出 NH_4HCO_3 水溶液的质子条件。

从质子理论看,这个反应式表示 H_2O 的质子自递过程,与常写的



是等同的,虽然在形式上与离解理论中水的离解反应式相同,但是式子的含义不同。

解:选择 NH_4^+ 、 HCO_3^- 和 H_2O 为参考水平,溶液中的质子转移反应有

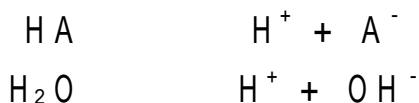


质子条件为

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

一元弱酸(碱)溶液 pH 的计算

对于一元弱酸 HA 溶液,有下列质子转移反应:



质子条件为

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

上式说明一元弱酸中的 $[\text{H}^+]$ 来自两部分,即来自弱酸的离解(相当于式中的 $[\text{A}^-]$ 项)和水的质子自递反应(相当于式中的 $[\text{OH}^-]$ 项)。

以 $[\text{A}^-] = K_a[\text{HA}]/[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$ 代入质子条件式,并整理可得

$$[\text{H}^+] = K_a[\text{HA}] + K_w \quad (4-6)$$

上式为计算一元弱酸溶液中 $[\text{H}^+]$ 的精确公式。由于式中的 $[\text{HA}]$ 为 HA 平衡浓度,也是未知项,还需利用分布系数的公式求出 $[\text{HA}] = c_{\text{HA}}$ (c 为 HA 的总浓度),再代入上式,则将推导出一元三次方程:

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

显然,解上述方程的计算相当麻烦。考虑到计算中所用的常数,一般来说,其本身即有百分之几的误差,而且又未使用活度,仅以浓度代入计算,因此这类分析化学的计算通常允许 $[\text{H}^+]$ 有 5% 的误差,所以对于具体情况,可以合理简化,作近似处理。

若考虑到弱酸的浓度不是太低,HA 虽有部分离解,但 HA 的平衡浓度 $[\text{HA}]$ 可以认为近似等于总浓度 c ,即略去弱酸本身的离解,以 c 代替 $[\text{HA}]$ 。通

过计算可知,若允许有 5% 误差,需满足 $c K_a \geq 10^5$ 条件,式(4 - 6)可简化为近似公式:

$$[H^+] = \sqrt{cK_a + K_w} \quad (4 - 7)$$

另一方面,如果弱酸的 K_a 不是非常小,可以推断,由酸离解提供的 $[H^+]$,将高于水离解所提供的 $[H^+]$,对于 5% 的允许误差可计算出当 $cK_a \geq 10 K_w$ 时,可将式(4 - 6)中的 K_w 项略去,则得

$$[H^+] = \sqrt{K_a[HA]} = \sqrt{K_a(c - [H^+])}$$

$$\text{即} \quad [H^+] = \frac{1}{2} \left(-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a} \right) \quad (4 - 8)$$

式(4 - 8)也为近似计算式。

如果同时满足 $c K_a \geq 10^5$ 和 $cK_a \geq 10 K_w$ 两个条件,则式(4 - 6)可进一步简化为

$$[H^+] = \sqrt{cK_a} \quad (4 - 9)$$

这就是常用的最简式。

例 3 计算 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_3\text{B O}_3$ 溶液的 pH。已知 $\text{p} K_a = 9.24$ 。

解:由题意可得

$$cK_a = 10^{-4} \times 10^{-9.24} = 5.8 \times 10^{-14} < 10 K_w$$

因此水离解产生的 $[H^+]$ 项不能忽略。

另一方面

$$c K_a = 10^{-4} / 10^{-9.24} = 10^{5.24} \gg 10^5$$

可以用总浓度 c 近似代替平衡浓度 $[\text{H}_3\text{B O}_3]$,所以应选用式(4 - 7):

$$[H^+] = \sqrt{cK_a + K_w} = \sqrt{10^{-4} \times 10^{-9.24} + 10^{-14}} = 2.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 6.59$$

如按最简式(4 - 9)计算,则

$$[H^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{10^{-4} \times 10^{-9.24}} = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 6.62$$

本书的第三版中,在对计算公式进行简化处理时,曾采用略去相加的次要项的办法,得出:对于一元弱酸溶液,当 $c K_a \geq 500$ 时,可用 c 代替 $[HA]$;当 $cK_a \geq 20 K_w$ 时,可略去精确计算式中的 K_w 项;若同时满足上述两条件,则可使用最简式。但依该条件进行计算时,用最简式求得的 $[H^+]$ 与用精确式求得的 $[H^+]$ 相比,误差仅为 2.2%,大大低于预期的允许误差(5%),可见 $c K_a \geq 500$ 和 $cK_a \geq 20 K_w$ 两个条件过于苛刻了,现将使用简化公式的条件作了修改。

参阅:胡乃非、林树昌. 化学通报. 1999, 12: 35

$[H^+]$ 的相对误差约为 -8%, 可见计算之前根据题设条件, 正确选择算式至关重要。

例4 试求 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一氯乙酸溶液的 pH, 已知 $pK_a = 2.86$ 。

解: 由题意得

$$cK_a = 0.12 \times 10^{-2.86} \gg 10K_w$$

因此水离解的 $[H^+]$ 项可忽略。

又 $\alpha K_a = 0.12 / 10^{-2.86} = 87 < 105$

说明酸离解较多, 不能用总浓度近似代替平衡浓度, 应采用近似计算式(4-8)计算:

$$[H^+] = \frac{1}{2} (10^{-2.86} + \sqrt{(10^{-2.86})^2 + 4 \times 0.12 \times 10^{-2.86}}) = 0.012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1.92$$

读者试自行计算, 若以最简式(4-9)求算 $[H^+]$, 将引入多大的相对误差。

例5 已知 $\text{H}OAc$ 的 $pK_a = 4.74$, 求 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{H}OAc$ 溶液的 pH。

解:

$$cK_a = 0.30 \times 10^{-4.74} \gg 10K_w$$

$$\alpha K_a = 0.30 / 10^{-4.74} \gg 105$$

符合两个简化的条件, 可采用最简式(4-9)计算:

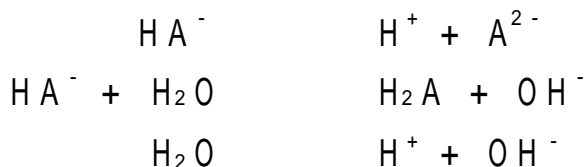
$$[H^+] = cK_a = 0.30 \times 10^{-4.74} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.64$$

两性物质溶液 pH 的计算

有一类两性物质如 NaHCO_3 、 K_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 NH_4OAc 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及邻苯二甲酸氢钾等在水溶液中, 既可给出质子, 显出酸性, 又可接受质子, 显出碱性, 因此其酸碱平衡较为复杂, 但在计算 $[H^+]$ 时仍可以从具体情况出发, 作合理简化的处理, 以便于运算。

以 NaHA 为例, 溶液中的质子转移反应有



质子条件为

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

以平衡常数 K_{a_1} 、 K_{a_2} 及 K_w 代入上式, 得

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

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a_1}(K_{a_2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a_1} + [\text{HA}^-]} \quad (4-10)$$

式(4 - 10)为精确计算式。

如果 HA^- 放出质子与接受质子的能力都比较弱,则可以认为 $[\text{HA}^-] \approx c$; 另根据计算可知,若允许有 5% 误差,在 $cK_{a_2} \gg 10K_w$ 时, HA^- 提供的 $[\text{H}^+]$ 比水提供的 $[\text{H}^+]$ 大得多,所以可略去 K_w 项,则得近似计算式:

$$[\text{H}^+] = \frac{cK_{a_1} K_{a_2}}{K_{a_1} + c} \quad (4 - 11)$$

如果 $c \gg K_{a_1}$, 则分母中的 K_{a_1} 可略去,经整理可得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} \quad (4 - 12)$$

式(4 - 12)为常用的最简式。当满足 $cK_{a_2} \gg 10K_w$ 和 $c \gg K_{a_1}$ 两个条件时,用最简式计算出的 $[\text{H}^+]$ 与用精确式求得的 $[\text{H}^+]$ 相比,其误差在允许的 5% 以内。

例 6 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻苯二甲酸氢钾溶液的 pH。

解:查表得邻苯二甲酸氢钾的 $\text{p}K_{a_1} = 2.89$, $\text{p}K_{a_2} = 5.54$

$$\text{p}K_{b_2} = 14 - 2.89 = 11.11$$

从 $\text{p}K_{a_2}$ 和 $\text{p}K_{b_2}$ 可知,邻苯二甲酸氢根离子的酸性和碱性都比较弱,可以认为 $[\text{HA}^-] \approx c$

$$c \gg K_{a_2} = 0.1 \times 10^{-5.54} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \gg 10K_w$$

$$c \gg K_{a_1} = 0.1 / 10^{-2.89} = 77.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据式(4 - 12) $[\text{H}^+] = 10^{-2.89} \times 10^{-5.54} = 10^{-4.22} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\text{pH} = 4.22$

例 7 分别计算 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $3.33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液的 pH。

解:查表得 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a_1} = 2.12$, $\text{p}K_{a_2} = 7.20$, $\text{p}K_{a_3} = 12.36$

NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 都属于两性物质,但是它们的酸性和碱性都比较弱,可以认为平衡浓度等于总浓度,因此可根据题设条件,采用适当的计算式进行计算。

(1) 对于 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液

$$cK_{a_2} = 0.05 \times 10^{-7.20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \gg 10K_w$$

$$c \gg K_{a_1} = 0.05 / 10^{-2.12} = 6.59 < 10$$

所以应采用式(4 - 11)计算:

$$[\text{H}^+] = \frac{0.05 \times 10^{-2.12} \times 10^{-7.20}}{(10^{-2.12} + 0.05)} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.70$$

(2) 对于 $3.33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液

由于本题涉及 K_{a_2} 和 K_{a_3} ,所以在运用公式及判别式时,应将有关公式中的 K_{a_1} 和 K_{a_2} 分别换

成 K_{a_2} 和 K_{a_3} 。

$$cK_{a_3} = 3.33 \times 10^{-2} \times 10^{-12.36} = 1.45 \times 10^{-14} \quad K_w$$

$$d \quad K_{a_2} = 3.33 \times 10^{-2} / 10^{-7.20} \text{ mol } 10$$

可见式(4-10)中的 K_w 项不能略去。另一方面,由于 $d \quad K_{a_2} \text{ mol } 10$,所以式(4-10)中分母项 K_{a_2} 可略去。

$$[H^+] = 10^{-7.20} (10^{-12.36} \times 3.33 \times 10^{-2} + 10^{-14}) / 3.33 \times 10^{-2} = 2.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.66$$

本题如果不是根据具体情况,选用适当的简化式,而草率地使用最简式(4-12)计算,则求得的 $[H^+]$ 与正确的 $[H^+]$ 相比较,将分别引入 +10% 和 -22.7% 的相对误差。

其他酸碱溶液 pH 的计算

一元弱酸(碱)和两性物质溶液的 pH 计算在酸碱滴定法中是经常用到的。因而本节作了较为详细的讨论,但请注意,所用的计算途径和思路对于强酸溶液、二元弱酸溶液和由弱酸及其共轭碱($\text{HA} + \text{A}^-$)组成的缓冲溶液(buffer solution)的 pH 计算也同样适用,本书不再一一推导。现将各种酸溶液 pH 计算的公式[包括(a)精确式,(b)近似计算式和(c)最简式]以及在允许有 5% 误差范围内的使用条件列于表 4-1 中。

表 4-1 几种酸溶液计算 $[H^+]$ 的公式及使用条件

	计 算 公 式	使用条件 (允许误差 5%)
一 元 弱 酸	(a) $[H^+] = K_a[\text{HA}] + K_w$ (b) $[H^+] = cK_a + K_w$ $[H^+] = \frac{1}{2} (-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a})$ (c) $[H^+] = cK_a$	$d \quad K_a \quad 10^5$ $cK_a \quad 10 K_w$ $d \quad K_a \quad 10^5$ $cK_a \quad 10 K_w$
两 性 物 质	(a) $[H^+] = K_{a_1} (K_{a_2} [\text{HA}^-] + K_w) / (K_{a_1} + [\text{HA}^-])$ (b) $[H^+] = cK_{a_1} K_{a_2} / (K_{a_1} + c)$ (c) $[H^+] = K_{a_1} K_{a_2}$	$cK_{a_2} \quad 10 K_w$ $cK_{a_2} \quad 10 K_w$ $d \quad K_{a_1} \quad 10$

各公式的推导情况,可参阅本书第三版,§3-3。但需注意,近似计算式和最简式的使用条件已作修改。

续表

	计 算 公 式	使用条件 (允许误差 5%)
强酸	(a) $[H^+] = \frac{1}{2}(c + \sqrt{c^2 + 4K_w})$ (c) $[H^+] = c$ $[H^+] = K_w$	$c > 4.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c > 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
二元弱酸	(b) $[H^+] = \sqrt{K_{a_1}[H_2A]}$ (c) $[H^+] = \sqrt{cK_{a_1}}$	$cK_{a_1} > 10K_w$ $2K_{a_2}/[H^+] < 1$ $cK_{a_1} > 10K_w$ $c/K_{a_1} > 10^5$ $2K_{a_2}/[H^+] < 1$
缓冲溶液	(a) $[H^+] = \frac{c_a - [H^+] + [OH^-]}{c_b + [H^+] - [OH^-]} K_a^*$ (b) $[H^+] = K_a(c_a - [H^+]) / (c_b + [H^+])$ (c) $[H^+] = K_a c_a / c_b$	$[H^+] > m[OH^-]$ $c_a m > [OH^-] - [H^+]$ $c_b m > [H^+] - [OH^-]$

* c_a 及 c_b 分别为 HA 及其共轭碱 A^- 的总浓度。

当需要计算一元弱碱、强碱等碱性物质溶液的 pH 时, 只需将计算式及使用条件中的 $[H^+]$ 和 K_a 相应地换成 $[OH^-]$ 和 K_b 即可。

例 8 计算 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液的 $[H^+]$ 。

解: 酸浓度 $< 4.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以应采用精确计算式:

$$[H^+] = \frac{3.0 \times 10^{-7} + \sqrt{(3.0 \times 10^{-7})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} = 3.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

若采用简化式, 则 $[H^+] = 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这样计算的相对误差为

$$\frac{3.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 3.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{3.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = -9\%$$

例 9 已知室温下 H_2CO_3 的饱和水溶液浓度约为 $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试求该溶液的 pH。

解: 查表得 $pK_{a_1} = 6.38$, $pK_{a_2} = 10.25$, 由于 $K_{a_1} \gg K_{a_2}$, 可按一元酸计算。

又由于

$$cK_{a_1} = 0.040 \times 10^{-6.38} > 10K_w$$

$$c/K_{a_1} = 0.040/10^{-6.38} = 9.6 \times 10^4 > 10^5$$

$$[H^+] = \sqrt{0.04 \times 10^{-6.38}} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3.89$$

检验:

$$\frac{2 K_{a_2}}{[H^+]} = \frac{2 \times 10^{-10.25}}{1.3 \times 10^{-4}} n \approx 1$$

符合表 4 - 1 所列使用二元弱酸最简式的条件。

例 10 求 $0.090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸溶液的 pH。

解: 酒石酸是二元酸, 查表得 $p K_{a_1} = 3.04$, $p K_{a_2} = 4.37$ 。由于

$$K_{a_1} / K_{a_2} = 10^{-3.04} / 10^{-4.37} = 21.4$$

比值较大, 而且酒石酸溶液的浓度也不是非常稀, 现暂忽略酸的第二级离解, 先按一元弱酸处理。

$$c K_{a_1} = 0.090 \times 10^{-3.04} > 10 K_w$$

$$c / K_{a_1} = 0.090 / 10^{-3.04} = 99 < 105$$

因此计算中可忽略水的质子自递反应所提供的 $[H^+]$, 但不能用总浓度 c 代替平衡浓度 $[H_2A]$, 应采用式(4 - 8)进行计算:

$$[H^+] = \frac{1}{2} \left(-10^{-3.04} + \sqrt{(10^{-3.04})^2 + 4 \times 0.090 \times 10^{-3.04}} \right) = 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.07$$

检验: $\frac{2 K_{a_2}}{[H^+]} = \frac{2 \times 10^{-4.37}}{8.6 \times 10^{-3}} = 0.0099 \approx 1$, 所以略去第二级离解的做法是允许的。

例 11 计算 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的 pH。

解: 查表得 H_2CO_3 $p K_{a_1} = 6.38$, $p K_{a_2} = 10.25$ 。故

$$p K_{b_1} = p K_w - p K_{a_2} = 14 - 10.25 = 3.75, \text{同理 } p K_{b_2} = 7.62$$

由于 $K_{b_1} \gg K_{b_2}$, 可按一元碱处理。

$$c K_{b_1} = 0.20 \times 10^{-3.75} > 10 K_w$$

$$c / K_{b_1} = 0.20 / 10^{-3.75} = 1125 > 105$$

$$[OH^-] = \frac{0.20 \times 10^{-3.75}}{1} = 5.96 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H^+] = 1.7 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11.77$$

例 12 $10.0 \text{ mL } 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HOAc 溶液与 $5.5 \text{ mL } 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液混合, 求该混合液的 pH。已知 HOAc 的 $p K_a = 4.74$ 。

解: 加入 HOAc 的物质的量为

$$0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10.0 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

加入 NaOH 的物质的量为

$$0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 5.5 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

反应后生成的 OAc^- 的物质的量为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$c = \frac{1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(10.0 + 5.5) \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.071 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

剩余的 HOAc 的物质的量为

$$2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} - 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_a = 0.9 \times 10^{-3} \text{ mol} / (10.0 + 5.5) \times 10^{-3} \text{ L} = 0.058 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a}{c_b} K_a = \frac{0.058}{0.071} \times 10^{-4.74} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.83$$

由于 $c_a m [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$, 且 $c_b m [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$, 所以采用最简式计算是允许的。

如取 c_a/c_b 分别为 10/1 或 1/10 进行计算, 可以求得 pH 为 3.7 和 5.7。

例 13 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 混合溶液中, NH_3 的浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4Cl 浓度为 $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求该混合液的 pH。

解: 查表得 NH_3 的 $\text{p}K_b = 4.74$

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b}{c_a} K_a = \frac{0.8}{0.9} \times 10^{-4.74} = 1.02 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 6.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.21$$

由于 $c_a m [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$, 且 $c_b m [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$, 所以采用最简式计算是允许的。

应该指出, 本书中弱酸(碱)及其共轭碱(酸)混合溶液 pH 的计算, 都是以组分的浓度代入公式进行的, 如需计算标准缓冲溶液的 pH, 则应代入组分的活度, 即必须考虑离子强度的影响, 但是通常标准缓冲溶液的 pH, 都是通过精细的实验测定而得到的。

弱酸与其共轭碱或弱碱与其共轭酸所构成的缓冲溶液, 能把溶液的 pH 控制在一定的范围内, 例如, $\text{HAc} + \text{NaAc}$, $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 组成最常用的缓冲溶液。由例 12 计算可知, HAc 与 NaAc 组成的缓冲液能把 pH 控制在 3.7 ~ 5.7 (HAc $\text{p}K_a = 4.74$); 同理, $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 所组成的缓冲溶液能把 pH 控制在 8.3 ~ 10.3 (NH_4^+ 的 $\text{p}K_a = 9.26$), 即弱酸—共轭碱或弱碱—共轭酸组成的缓冲溶液能控制的 pH 范围为 $\text{p}K_a \pm 1$ 。各种不同的共轭酸碱, 由于它们 K_a 的不同, 组成的缓冲溶液所能控制的 pH 也不同。除 $\text{HAc} + \text{NaAc}$ 和 $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 外, 常用的缓冲溶液还有如表 4 - 2 所列的几种。

表 4 - 2 常用的缓冲溶液

缓冲溶液	共轭酸	共轭碱	$\text{p}K_a$	可控制的 pH 范围
邻苯二钾酸氢钾 - HCl	C_6H_4 COOH	C_6H_4 COO ⁻	2.89	1.9 ~ 3.9
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	4.2 ~ 6.2
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	7.20	6.2 ~ 8.2

续表

缓冲溶液	共轭酸	共轭碱	pK _a	可控制的 pH 范围
Na ₂ B ₄ O ₇ - HCl	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	9.24	8.0 ~ 9.1
Na ₂ B ₄ O ₇ - NaOH	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	9.24	9.2 ~ 11.0
NaHCO ₃ - Na ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10.25	9.3 ~ 11.3

显然,当缓冲溶液的浓度较高,溶液中共轭酸碱的浓度比较接近,即 $c_a \approx c_b$ 时,缓冲溶液的缓冲能力(或称缓冲容量)最大。

思考题 4 - 1

1. 质子理论和电离理论的最主要不同点是什么?

2. 写出下列酸的共轭碱: H₂PO₄⁻, NH₄⁺, HPO₄²⁻, HCO₃⁻, H₂O, 苯酚。

3. 写出下列碱的共轭酸: H₂PO₄⁻, HC₂O₄⁻, HPO₄²⁻, HCO₃⁻, H₂O, C₂H₅OH。

4. 从下列物质中,找出共轭酸碱对:

H₂Ac, NH₄⁺, F⁻, (CH₂)₆N₄H⁺, H₂PO₄⁻, CN⁻, OAc⁻, HCO₃⁻, H₃PO₄, (CH₂)₆N₄, NH₃, HCN, HF, CO₃²⁻

5. 上题的各种共轭酸和共轭碱中,哪个是最强的酸?哪个是最强的碱?试按强弱顺序把它们排列起来。

6. HCl 要比 H₂Ac 强得多,在 1 mol·L⁻¹ HCl 和 1 mol·L⁻¹ H₂Ac 溶液中,哪一个的 [H₃O⁺] 较高?它们中和 NaOH 的能力哪一个较大?为什么?

7. 写出下列物质在水溶液中的质子条件:

(1) NH₃·H₂O; (2) NaHCO₃; (3) Na₂CO₃。

8. 写出下列物质在水溶液中的质子条件:

(1) NH₄HCO₃; (2) (NH₄)₂HPO₄; (3) NH₄H₂PO₄。

9. 为什么弱酸及其共轭碱所组成的混合溶液具有控制溶液 pH 的能力?如果我们希望把溶液控制在强酸性(例如 pH < 2)或强碱性(例如 pH > 12)。应该怎么办?

10. 有三种缓冲溶液,它们的组成如下:

(1) 1.0 mol·L⁻¹ H₂Ac + 1.0 mol·L⁻¹ NaOAc;

(2) 1.0 mol·L⁻¹ H₂Ac + 0.01 mol·L⁻¹ NaOAc;

(3) 0.01 mol·L⁻¹ H₂Ac + 1.0 mol·L⁻¹ NaOAc。

这三种缓冲溶液的缓冲能力(或缓冲容量)有什么不同?加入稍多的酸或稍多的碱时,哪种溶液的 pH 将发生较大的改变?哪种溶液仍具有较好的缓冲作用?

11. 欲配制 pH 为 3 左右的缓冲溶液,应选下列何种酸及其共轭碱(括号内为 pK_a):

H₂Ac(4.74), 甲酸(3.74), 一氯乙酸(2.86), 二氯乙酸(1.30), 苯酚(9.95)。

12. 下列各种溶液 pH 是 = 7, > 7 还是 < 7, 为什么?

NH₄NO₃, NH₄OAc, Na₂SO₄, 处于大气中的 H₂O。

习题 4 - 1

1. 下列各种弱酸的 pK_a 已在括号内注明, 求它们的共轭碱的 pK_b ;

(1) HCN(9.21); (2) HCOOH(3.74); (3) 苯酚(9.95); (4) 苯甲酸(4.21)。

2. 已知 H_3PO_4 的 $pK_{a_1} = 2.12$, $pK_{a_2} = 7.20$, $pK_{a_3} = 12.36$ 。求其共轭碱 PO_4^{3-} 的 pK_{b_1} , HPO_4^{2-} 的 pK_{b_2} 和 $H_2PO_4^-$ 的 pK_{b_3} 。

3. 已知琥珀酸 $(CH_2COOH)_2$ (以 H_2A 表示) 的 $pK_{a_1} = 4.19$, $pK_{a_2} = 5.57$ 。试计算在 pH 4.88 和 5.0 时 H_2A 、 HA^- 和 A^{2-} 的分布系数 δ_2 、 δ_1 和 δ_0 。若该酸的总浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求 pH = 4.88 时的三种形式的平衡浓度。

答: 0.145, 0.710, 0.145; 0.109, 0.702, 0.189

4. 分别计算 H_2CO_3 ($pK_{a_1} = 6.38$, $pK_{a_2} = 10.25$) 在 pH = 7.10, 8.32 及 9.50 时, H_2CO_3 , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的分布系数 δ_2 , δ_1 和 δ_0 。

5. 已知 HAc 的 $pK_a = 4.74$, $NH_3\cdot H_2O$ 的 $pK_b = 4.74$ 。计算下列各溶液的 pH:

(1) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc; (2) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $NH_3\cdot H_2O$;

(3) $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl ; (4) $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOAc。

答: 2.87; 11.13; 5.04; 8.96

6. 计算浓度为 $0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的下列物质水溶液的 pH (括号内为 pK_a)。

(1) 苯酚(9.95); (2) 丙烯酸(4.25); (3) 吡啶的硝酸盐 ($C_5H_5NHNO_3$) (5.23)。

7. 计算浓度为 $0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的下列物质水溶液的 pH (pK_a 见上题)。

(1) 苯酚钠; (2) 丙烯酸钠; (3) 吡啶。

答: 11.51; 8.66; 9.15

8. 计算下列溶液的 pH: (1) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaH_2PO_4 ; (2) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ K_2HPO_4

答: 4.66; 9.70

9. 计算下列水溶液的 pH (括号内为 pK_a)。

(1) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸和 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸钠(3.76);

(2) $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻硝基酚和 $0.012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻硝基酚的钠盐(7.21);

(3) $0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化三乙基胺和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 三乙基胺(7.90);

(4) $0.07 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化丁基胺和 $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 丁基胺(10.71)。

答: 3.76; 7.29; 6.82; 10.64

10. 一溶液含 $1.28 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯甲酸和 $3.65 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯甲酸钠, 求其 pH。

11. 下列三种缓冲溶液的 pH 各为多少? 如分别加入 $1 \text{ mL } 6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 它们的 pH 各变为多少?

(1) $100 \text{ mL } 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOAc 溶液;

(2) $100 \text{ mL } 0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOAc 溶液;

(3) $100 \text{ mL } 0.070 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 和 $0.070 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOAc 溶液。

这些计算结果说明了什么问题?

12. 当下列溶液各加水稀释十倍时, 其 pH 有何变化? 计算变化前后的 pH。

- (1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$;
 (2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$;
 (3) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}$;
 (4) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 。

答:(1)1.00,2.00;(2)13.00,12.00;(3)2.87,3.38;(4)9.25,9.25

13. 将具有下述 pH 的各组强电解质溶液,以等体积混合,所得溶液的 pH 各为多少?

- (1) $\text{pH } 1.00 + \text{pH } 2.00$; (2) $\text{pH } 1.00 + \text{pH } 5.00$;(3) $\text{pH } 13.00 + \text{pH } 1.00$;
 (4) $\text{pH } 14.00 + \text{pH } 1.00$; (5) $\text{pH } 5.00 + \text{pH } 9.00$ 。

答:(1) 1.26; (2) 1.30; (3) 7.00; (4) 13.65; (5) 7.00

14. 欲配制 $\text{pH} = 10.0$ 的缓冲溶液 1 L。用了 $16.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水 420 mL,需加 NH_4Cl 多少克?

答:65.4 g

15. 欲配制 500 mL $\text{pH} = 5.0$ 的缓冲溶液,用了 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}$ 34 mL,需加 $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 多少克?

16. 需配制 $\text{pH} = 5.2$ 的溶液,应在 1 L $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯甲酸中加入多少克苯甲酸钠?

17. 需要 $\text{pH} = 4.1$ 的缓冲溶液,分别以 $\text{HOAc} + \text{NaOAc}$ 和苯甲酸 + 苯甲酸钠 ($\text{HB} + \text{NaB}$) 配制。试求 $[\text{NaOAc}]/[\text{HOAc}]$ 和 $[\text{NaB}]/[\text{HB}]$,若两种缓冲溶液的酸的浓度都为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,哪种缓冲溶液更好?解释之。

答:0.23,0.78

18. 将一弱碱 0.950 g 溶解成 100 mL 溶液,其 pH 为 11.0,已知该弱碱的相对分子质量为 125,求弱碱的 $\text{p}K_b$ 。

答:4.88

§ 4 - 4 酸碱滴定终点的指示方法

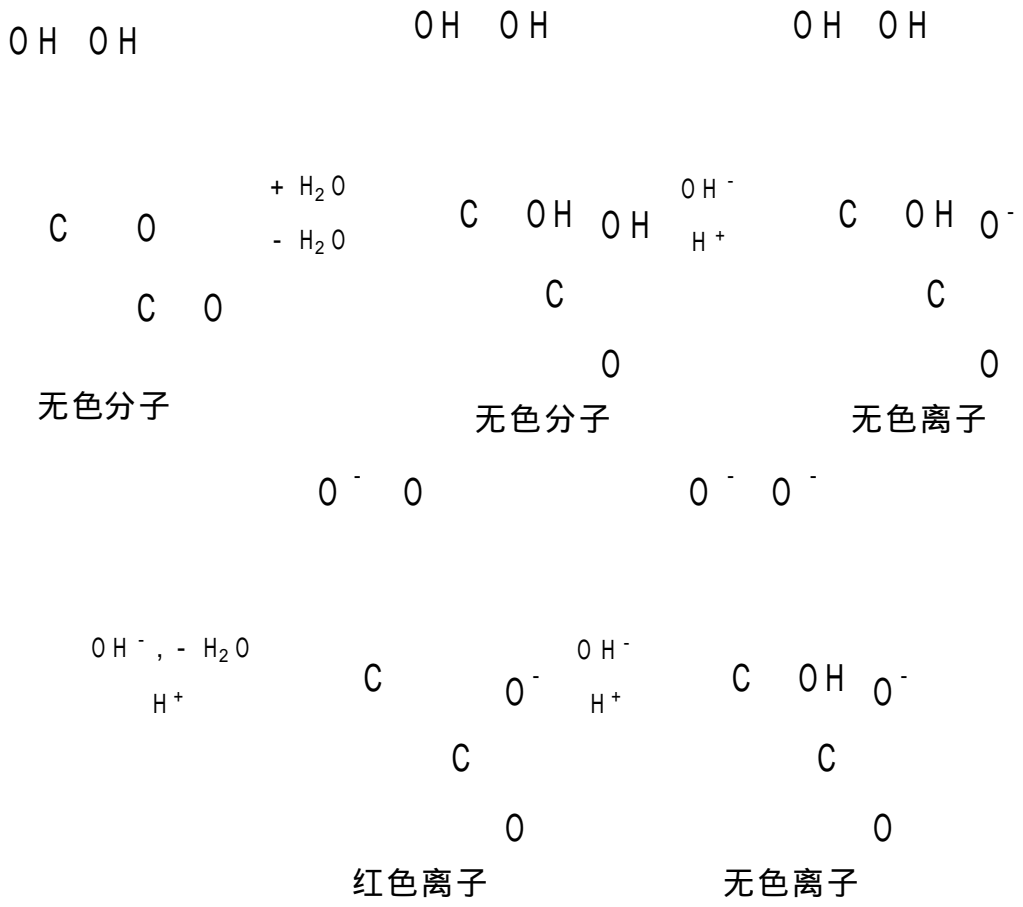
本节主要讨论滴定分析中判断终点的两类方法,即指示剂法和电位滴定法。指示剂法是利用指示剂(indicator)在某一固定条件(如某一 pH 范围)时变色来指示终点;电位滴定法则是通过测量两个电极的电位差,根据电位差的突然变化来确定终点。

本节将结合酸碱滴定讨论上述两类方法,但是它们的原理对于其他的滴定分析,如配位滴定、氧化还原滴定都是适用的。

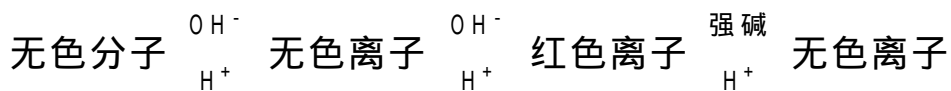
指示剂法

酸碱滴定中一般是利用酸碱指示剂颜色的突然变化来指示滴定终点。酸碱指示剂一般是有机弱酸或弱碱,当溶液的 pH 改变时,指示剂由于结构的改变而发生颜色的改变。例如酚酞为无色的二元弱酸,当溶液的 pH 渐渐升高时,酚

酞先给出一个质子 H^+ , 形成无色的离子; 然后再给出第二个质子 H^+ 并发生结构的改变, 成为具有共轭体系醌式结构的红色离子, 第二步离解过程的 $pK_{a_2} = 9.1$ 。当溶液成为较浓的强碱性溶液时, 又进一步变为羧酸盐式离子, 而使溶液褪色。酚酞的结构变化过程可表示如下:

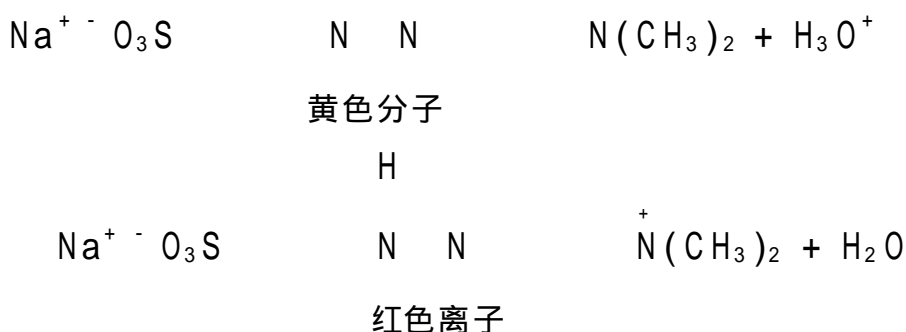


酚酞结构变化的过程也可简单表示为



上式表明, 这个转变过程是可逆过程, 当溶液 pH 降低时, 平衡向反方向移动, 酚酞又变成无色分子。因此酚酞在酸性溶液中是无色, 当 pH 升高到一定数值时酚酞变成红色, 强碱溶液中酚酞又呈无色。

又如甲基橙是一种有机弱碱, 它在溶液中存在着如下式所示的平衡。黄色的甲基橙分子, 在酸性溶液中获得一个 H^+ , 转变成为红色阳离子。



根据实际测定, 酚酞在 pH 小于 8 的溶液中呈无色, 当溶液的 pH 大于 10 时酚酞呈红色, pH 从 8 到 10 是酚酞逐渐由无色变为红色的过程, 称为酚酞的“变色范围”。甲基橙则当溶液 pH 小于 3.1 时呈红色, 大于 4.4 时呈黄色, pH 从 3.1 到 4.4 是甲基橙的变色范围。

由于各种指示剂的平衡常数不同, 它们的变色范围也不相同。表 4-3 中列出了几种常用酸碱指示剂的变色范围。由于变色范围是由目视判断得到的, 而每个人的眼睛对颜色的敏感度不相同, 所以各书刊报道的变色范围也略有差异。

表 4-3 几种常用酸碱指示剂的变色范围(室温)

指示剂	变色范围 pH	颜色变化	pK_{HIn}	浓 度	用量(滴/ 10 mL 试液)
百里酚蓝	1.2~2.8	红~黄	1.7	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液	1~2
甲基黄	2.9~4.0	红~黄	3.3	1 g·L ⁻¹ 的 90% 乙醇溶液	1
甲基橙	3.1~4.4	红~黄	3.4	0.5 g·L ⁻¹ 的水溶液	1
溴酚蓝	3.0~4.6	黄~紫	4.1	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液 或其钠盐水溶液	1
溴甲酚绿	4.1~5.6	黄~蓝	4.9	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液 或其钠盐水溶液	1~3
甲基红	4.4~6.2	红~黄	5.0	1 g·L ⁻¹ 的 60% 乙醇溶液 或其钠盐水溶液	1
溴百里酚蓝	6.2~7.6	黄~蓝	7.3	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液 或其钠盐水溶液	1
中性红	6.8~8.0	红~黄橙	7.4	1 g·L ⁻¹ 的 60% 乙醇溶液	1
苯酚红	6.8~8.4	黄~红	8.0	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液 或其钠盐水溶液	1
百里酚蓝	8.0~9.6	黄~蓝	8.9	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液	1~4
酚 酞	8.0~10.0	无~红	9.1	0.5 g·L ⁻¹ 的 90% 乙醇溶液	1~3
百里酚酞	9.4~10.6	无~蓝	10.0	1 g·L ⁻¹ 的 90% 乙醇溶液	1~2

从表 4-3 中可以清楚地看出, 各种不同的酸碱指示剂, 具有不同的变色范围, 有的在酸性溶液中变色, 如甲基橙、甲基红等; 有的在中性附近变色, 如中性红、苯酚红等; 有的则在碱性溶液中变色, 如酚酞、百里酚酞等。

指示剂之所以具有变色范围, 可由指示剂在溶液中的平衡移动过程来加以解释。现以 HIn 表示弱酸型指示剂, 它在溶液中的平衡移动过程可以简单地用下式表示:



达到平衡时, 它的平衡常数为

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

K_{HIn} 称为指示剂常数, 在一定温度下, 它是个常数。如果将上式改变一下形式, 可得

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

式中 $[\text{In}^-]$ 代表碱式颜色的深度, $[\text{HIn}]$ 代表酸式颜色的深度。而二者的比值决定了指示剂的颜色, 从上式可知, 该比值是由两个因素决定的, 一个是 K_{HIn} , 另一个是溶液的酸度 $[\text{H}^+]$ 。 K_{HIn} 是由指示剂的本质决定的, 对于某种指示剂, 它是一个常数。因此某种指示剂的颜色就完全由溶液中的 $[\text{H}^+]$ 来决定了。当 $[\text{In}^-]$ 等于 $[\text{HIn}]$ 时, 溶液中的 $[\text{H}^+]$ 等于 K_{HIn} 的数值, 此时溶液的颜色应该是酸色和碱色的中间颜色。如果此时的 $[\text{H}^+]$ 以 pH 来表示, 则

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

各种指示剂由于其指示剂常数 K_{HIn} 不同, 呈中间颜色时的 pH 也各不相同。

当溶液中 $[\text{H}^+]$ 发生改变时, $[\text{In}^-]$ 和 $[\text{HIn}]$ 的比值也发生改变, 溶液的颜色也逐渐改变。一般来讲, 当 $[\text{In}^-]$ 是 $[\text{HIn}]$ 的 $1/10$ 时, 人眼能勉强辨认出碱色; 如 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ 小于 $1/10$, 则目力就看不出碱色了。因此变色范围的一边为

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{10} \quad [\text{H}^+]_1 = 10 K_{\text{HIn}}$$

$$\text{pH}_1 = \text{p} K_{\text{HIn}} - 1$$

当 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 10/1$ 时, 人眼能勉强辨认出酸色, 同理也可求得, 变色范围的另一边为

$$\text{pH}_2 = \text{p} K_{\text{HIn}} + 1$$

上述情况可表示为

$$\begin{array}{ccccccc} \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < \frac{1}{10} & = & \frac{1}{10} & = & 1 & = & \frac{10}{1} > \frac{10}{1} \\ \text{酸色} & & \text{略带} & & \text{中间} & & \text{略带} & \text{碱色} \\ & & \text{碱色} & & \text{颜色} & & \text{酸色} & \\ \text{酸色} & & | & & \text{变色范围} & & | & \text{碱色} \\ \text{pH}_1 = \text{p} K_{\text{HIn}} - 1 & & & & \text{pH}_2 = \text{p} K_{\text{HIn}} + 1 & & & \end{array}$$

由上可知,当溶液的 pH 由 pH_1 逐渐上升到 pH_2 时,溶液的颜色也由酸色逐渐变为碱色,而 pH_1 与 pH_2 相差 2 个 pH 单位。但是表 4 - 3 所列大多数指示剂实际的变色范围却小于 2 个 pH 单位,这是因为实际的变色范围是依靠人眼的观察测定得到的。由于人眼对于各种颜色的敏感程度不同,例如甲基橙的 pK_{HIn} 为 3.4,按照推算,变色范围应为 2.4 ~ 4.4,但由于浅黄色在红色中不明显,只有当黄色所占比重较大时才能被观察到,因此甲基橙变色范围在 3.1 ~ 4.4。

综上所述,关于指示剂的性质,可以得出如下的结论: 指示剂的变色范围不一定恰好位于 pH 7 的左右,而是随各种指示剂常数 K_{HIn} 的不同而不同; 各种指示剂在变色范围内显示出逐渐变化的过程; 各种指示剂的变色范围的幅度各不相同,但一般来说,不大于两个 pH 单位,也不小于 1 个 pH 单位。

由于指示剂具有一定的变色范围,因此只有当溶液中 pH 改变超过一定数值,也就是说只有在酸碱滴定的化学计量点附近 pH 发生突跃时,指示剂才能从一种颜色突然变为另一种颜色。在某些酸碱滴定中,使用这类指示剂确定终点是有困难的(参阅 § 4 - 5、§ 4 - 6、§ 4 - 7),因此就有必要设法使指示剂的变色范围变窄,使指示剂在化学计量点附近的颜色变化更敏锐些。为此,又使用另一类指示剂——混合指示剂。常用的混合指示剂见表 4 - 4。

表 4 - 4 几种常用混合指示剂

指示剂溶液的组成	变色时 pH	颜 色		备 注
		酸色	碱色	
一份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲基黄乙醇溶液 一份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝乙醇溶液	3.25	蓝紫	绿	pH = 3.2, 蓝紫色; pH = 3.4, 绿色
一份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲基橙水溶液 一份 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 靛蓝二磺酸水溶液	4.1	紫	黄绿	
一份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 溴甲酚绿钠盐水溶液 一份 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲基橙水溶液	4.3	橙	蓝绿	pH = 3.5, 黄色; pH = 4.05, 绿色; pH = 4.3, 浅绿
三份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 溴甲酚绿乙醇溶液 一份 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲基红乙醇溶液	5.1	酒红	绿	
一份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 溴甲酚绿钠盐水溶液 一份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯酚红钠盐水溶液	6.1	黄绿	蓝绿	pH = 5.4, 蓝绿色; pH = 5.8, 蓝色; pH = 6.0, 蓝带紫; pH = 6.2, 蓝紫
一份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 中性红乙醇溶液 一份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝乙醇溶液	7.0	紫蓝	绿	pH = 7.0, 紫蓝
一份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酚红钠盐水溶液 三份 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 百里酚蓝钠盐水溶液	8.3	黄	紫	pH = 8.2, 玫瑰红; pH = 8.4, 清晰的紫色

续表

指示剂溶液的组成	变色时 pH	颜 色		备 注
		酸性色	碱性色	
一份 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 百里酚蓝 50% 乙醇溶液 三份 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚酞 50% 乙醇溶液	9.0	黄	紫	从黄到绿,再到紫
一份 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚酞乙醇溶液 一份 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 百里酚酞乙醇溶液	9.9	无	紫	pH = 9.6, 玫瑰红; pH = 10, 紫色
二份 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 百里酚酞乙醇溶液 一份 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 茜素黄 R 乙醇溶液	10.2	黄	紫	

混合指示剂是利用颜色之间的互补作用,使变色范围变窄,达到颜色变化敏锐的效果。混合指示剂有两种配制方法,一种是由两种或两种以上的指示剂混合而成。例如溴甲酚绿 ($pK_{\text{HIn}} = 4.9$) 和甲基红 ($pK_{\text{HIn}} = 5.0$),前者当 $\text{pH} < 4.0$ 时呈黄色(酸性色), $\text{pH} > 5.6$ 时呈蓝色(碱性色),后者当 $\text{pH} < 4.4$ 时呈红色, $\text{pH} > 6.2$ 时呈浅黄色(碱性色)。它们按一定配比混合后,两种颜色叠加在一起,酸性色为酒红色(红稍带黄),碱性色为绿色。当 $\text{pH} = 5.1$ 时,甲基红呈橙色和溴甲酚绿呈绿色,两者互为补色而呈现浅灰色,这时颜色发生突变,变色十分敏锐。它们的颜色叠加情况示意如下:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH									
溴甲酚绿	黄			绿		蓝			
甲基红	红				橙		黄		
混合指示剂	酒红				灰	绿			

另一种混合指示剂是在某种指示剂中加入一种惰性染料。例如中性红与染料亚甲基蓝混合配成的混合指示剂,在 $\text{pH} = 7.0$ 时呈紫蓝色,变色范围只有 0.2 个 pH 单位左右,比单独的中性红的变色范围要窄得多。

应该指出,滴定溶液中指示剂加入量的多少也会影响变色的敏锐程度,一般讲,指示剂适当少用,变色反而会明显些。而且,指示剂本身也是弱酸或弱碱。它要消耗滴定剂溶液,指示剂加得过多,将引入误差。另外,单色指示剂,如酚酞、百里酚酞等,其加入量对其变色范围也有一定影响。

如果把甲基红、溴百里酚蓝、百里酚蓝、酚酞按一定比例混合,溶于乙醇,配成混合指示剂,可随 pH 的不同而逐渐变色,实验室中常用的 pH 试纸,就是基于混合指示剂的原理而制成的。

电位滴定法

用指示剂指示滴定终点,操作简便,不需特殊设备,因此指示剂法使用广泛,但也有其不足之处。如各人眼睛辨别颜色的能力有差异,指示剂法也不能用于有色溶液的滴定;此外,对于某些酸碱滴定(如 $K_a < 10^{-7}$ 的弱酸或 $K_b < 10^{-7}$ 的弱碱的滴定),变色不敏锐,难于判断终点,而电位滴定法在这些方面却表现出它的优越性。

在酸碱滴定过程中,例如以碱滴定酸,随着碱液的加入,溶液中的 $[H^+]$ 不断减小,而且在化学计量点附近出现 pH 的突跃(下一节将详细讨论这一过程)。如果设法测量出滴定过程中溶液 pH 的变化情况,也就有可能确定滴定的终点了,电位滴定法(potentiometric titration)就是基于这种考虑的一类确定终点的方法。

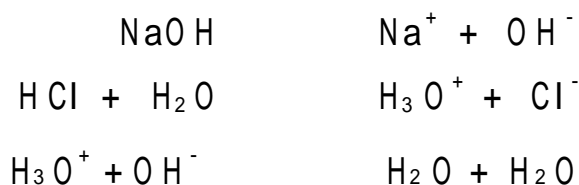
实验时将参比电极(例如甘汞电极),指示电极(例如 pH 玻璃电极),浸在被滴定的溶液中,在不断搅拌情况下,加入滴定剂溶液,每加一定体积(V)的溶液测量一次 pH,就可得到一组 $V - pH$ 的数据。将这些数据绘成 $V - pH$ 曲线,或者经过数学处理,就可确定终点时所需的滴定剂溶液的体积。关于电极结构、测量 pH 的原理等,将在第八章电位分析法中讨论。

§ 4 - 5 一元酸碱的滴定

为了正确地运用酸碱滴定法进行分析测定,必须了解酸碱滴定过程中 H^+ 浓度的变化规律,才有可能选择合适的指示剂,或以电位滴定的方法,准确地确定滴定终点。由于各种不同类型的酸碱滴定过程中 H^+ 浓度的变化规律不尽相同,因此必须分别加以讨论。

强碱滴定强酸

现以 NaOH 溶液滴定 HCl 溶液为例来进行讨论。在滴定过程中,发生下列离解及质子转移反应:



在滴定开始前, HCl 溶液呈强酸性, pH 很低。随着 NaOH 溶液的加入, 不断地发生中和反应, 溶液中的 $[H^+]$ 不断降低, pH 逐渐升高。当加入的 NaOH 与 HCl 的量符合化学计量关系时, 滴定到达化学计量点, 中和反应恰好进行完全。原来的溶液变成了 NaCl 溶液, 溶液中

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 7.0$$

化学计量点以后如再继续加入 NaOH 溶液, 溶液中就存在过量的 NaOH, $[OH^-]$ 不断增加, pH 继续升高。因此, 整个滴定过程中, 溶液的 pH 是不断升高的。但是 pH 的具体变化规律怎样? 尤其是化学计量点附近 pH 的变化规律涉及分析测定的准确程度, 更是人们特别关心的。

可以用上节所述的电位滴定法描绘出滴定过程中 pH 的变化情况, 所得的 V - pH 关系曲线称为滴定曲线。也可以根据滴定过程中溶液内各种酸碱形式的存在情况, 按 § 4 - 3 所述的计算方法, 求出加入不同量 NaOH 溶液时溶液的 pH, 从而得出滴定曲线。例如以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 根据整个滴定过程中溶液有四种不同的组成情况, 所以可分为四个阶段进行计算:

(1) 滴定开始前: 溶液中仅有 HCl 存在, 所以溶液的 pH 取决于 HCl 溶液的原始浓度, 即

$$[H^+] = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 1.00$$

(2) 滴定开始至化学计量点前: 由于加入 NaOH, 部分 HCl 被中和, 组成 HCl + NaCl 溶液, 其中的 Na^+ 、 Cl^- 对 pH 无影响, 所以可根据剩余的 HCl 量计算 pH。例如加入 18.00 mL NaOH 溶液时, 还剩余 2.00 mL HCl 溶液未被中和, 这时溶液中的 HCl 浓度应为

$$\frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2.00 \times 10^{-3} \text{ L}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ L} + 18.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H^+] = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 2.28$$

从滴定开始直到化学计量点前的各点都这样计算。

(3) 化学计量点时: 当加入 20.00 mL NaOH 溶液时, HCl 被 NaOH 全部中和, 生成 NaCl 溶液, 这时 $\text{pH} = 7.00$ 。

(4) 化学计量点后: 过了化学计量点, 再加入 NaOH 溶液, 构成 NaOH + NaCl 溶液, 其 pH 取决于过量的 NaOH, 计算方法与强酸溶液中计算 $[H^+]$ 的方法相类似。例如加入 20.02 mL NaOH 溶液时, NaOH 溶液过量 0.02 mL, 多余

的 NaOH 浓度为

$$\frac{0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.02 \times 10^{-3} \text{ L}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ L} + 20.02 \times 10^{-3} \text{ L}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

即

$$[\text{OH}^-] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 4.30 \quad \text{pH} = 9.70$$

化学计量点后都这样计算。

如此逐一计算,把计算所得结果列于表 4 - 5 中。如果以 NaOH 溶液的加入量为横坐标,对应的溶液 pH 为纵坐标,绘制关系曲线,则得如图 4 - 4 所示的滴定曲线。

表 4 - 5 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液

加入 NaOH 溶液		剩余 HCl 溶液的 体积 V/mL	过量 NaOH 溶液 的体积 V/mL	pH
mL	%			
0.00	0	20.00		1.00
18.00	90.0	2.00		2.28
19.80	99.0	0.20		3.30
19.98	99.9	0.02		4.31 A
20.00	100.0	0.00		7.00
20.02	100.1		0.02	9.70 B
20.20	101.0		0.20	10.70
22.00	110.0		2.00	11.70
40.00	200.0		20.00	12.50

以上采用分段计算滴定曲线上各点 pH 的方法,所用算式简单,运算也不复杂,但须手工逐点求算,似较费时。作为改进,可以根据溶液电中性条件推导出滴定曲线方程,利用计算机求出标准溶液加入量(体积)与相应 pH 的一整套数据,然后绘制滴定曲线。

从图 4 - 4 和表 4 - 5 可以看出,在滴定开始时,溶液中还存在着较多的 HCl,因此 pH 升高十分

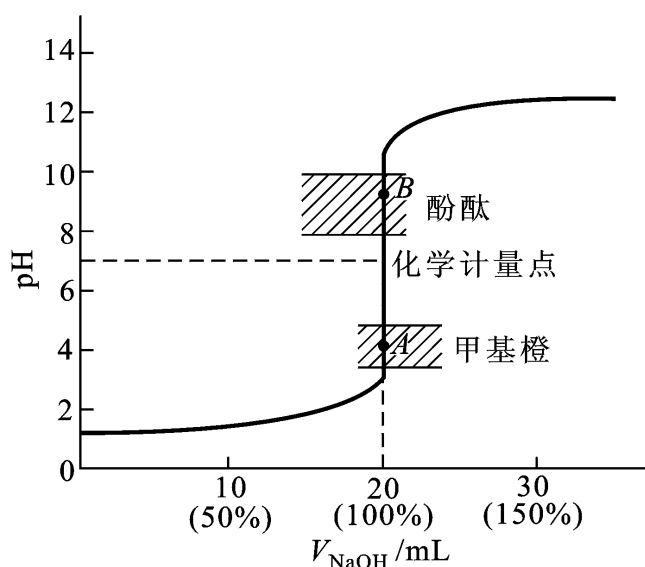


图 4 - 4 以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 的滴定曲线

缓慢。随着滴定的不断进行,溶液中 HCl 含量的减少, pH 的升高逐渐增快。尤其是当滴定接近化学计量点时,溶液中剩余的 HCl 已极少, pH 升高极快。图 4 - 4 中,曲线上的 A 点为加入 NaOH 溶液 19.98 mL,比化学计量点时应加入的 NaOH 溶液体积少 0.02 mL(相当于 - 0.1%),曲线上的 B 点是超过化学计量点 0.02 mL(相当于 + 0.1%), A 与 B 之间仅差 NaOH 溶液 0.04 mL,不过 1 滴左右,但溶液的 pH 却从 4.31 突然升高到 9.70,因此把化学计量点前后 $\pm 0.1\%$ 范围内 pH 的急剧变化称为“滴定突跃”,经过滴定突跃之后,溶液由酸性转变成碱性,溶液的性质由量变引起了质变。

根据滴定曲线上近似垂直的滴定突跃的范围,可以选择适当的指示剂,并且可测得化学计量点时所需 NaOH 溶液的体积。显然,在化学计量点附近变色的指示剂如溴百里酚蓝、苯酚红等可以正确指示终点的到达,因为化学计量点正处于指示剂的变色范围内。实际上,凡是在滴定突跃范围内变色的指示剂都可以相当正确地指示终点,例如甲基橙、甲基红、酚酞等都可用作这类滴定的指示剂。

例如用甲基橙作指示剂,当滴定到甲基橙由红色突然变为黄色时,溶液的 pH 约为 4.4,这时离开化学计量点已不到半滴,终点误差不超过 - 0.1%,符合滴定分析要求;如果用酚酞作指示剂,当酚酞变微红色时 pH 略大于 8.0。此时超过化学计量点也不到半滴,终点误差也不超过 0.1%,也符合滴定分析要求。

总之,在酸碱滴定中,如果用指示剂指示终点,则应根据化学计量点附近的滴定突跃来选择指示剂,应使指示剂的变色范围处于或部分处于化学计量点附近的滴定突跃范围内。选择指示剂的原则是本章学习中的重点之一,务请读者深入领会。

以上讨论的是 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液的情况。如果溶液浓度改变,化学计量点时溶液的 pH 依然是 7,但化学计量点附近的滴定突跃的大小却不相同。从图 4 - 5 可以清楚地看出来,酸碱溶液越浓,滴定曲线上化学计量点附近的滴定突跃越大,指示剂的选择也就越方便;溶液越稀,化学计量点附近的滴定突跃越小,指示剂的选择越受到限制,当用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液时,若再用甲基橙指示终点就不合适了。请读者将图 4 - 5 的滴定曲线与表 4 - 3(或表 4 - 4)相结合,为此种情况选择合适的指示剂。

如果用 NaOH 溶液滴定其他强酸溶液,例如 HNO_3 溶液,情况相似,指示剂的选择也相似。

由于人眼对于红色中略带黄色不易察觉,如 § 4 - 4 所述,因此用甲基橙指示剂时,一般都用酸溶液来滴定碱,终点时由黄色变为黄色中略带红色,较易观察。

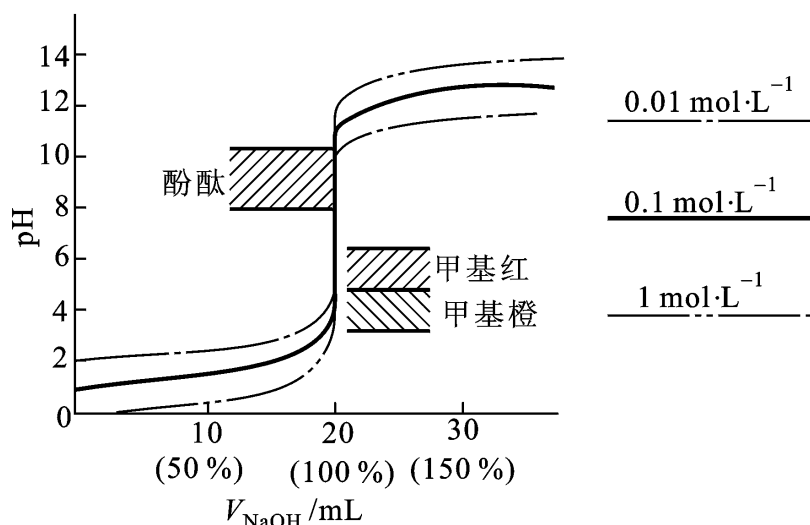
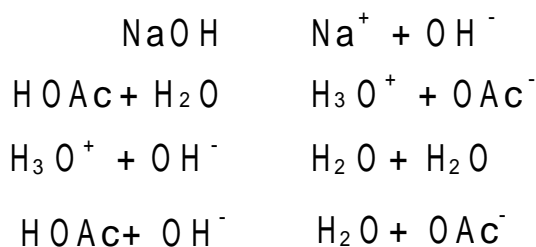


图 4 - 5 以不同浓度 NaOH 溶液滴定不同浓度 HCl 溶液的滴定曲线

强碱滴定弱酸

在日常的质量检验中,需要测定弱酸含量的分析任务还是比较多的,例如,作为食品添加剂的冰乙酸就是利用 NaOH 滴定该商品的乙酸含量(参见 GB 1903—1996)。现以 NaOH 溶液滴定 HAc 溶液为例来进行讨论。滴定过程中发生下列离解及质子转移反应:



与强碱滴定强酸相似,整个滴定过程按照不同的溶液组成情况,也可分为四个阶段,计算滴定曲线上各点 pH 的方法是

(1) 滴定开始前:这时溶液是单纯的 HAc 溶液,按一元弱酸即可求得 $[\text{H}^+]$ 及与其相应的 pH。

(2) 滴定开始至化学计量点前:这阶段溶液中未反应的弱酸 HAc 及反应产物 Ac^- 组成缓冲溶液。分别求出剩余的 HAc 和生成的 Ac^- 的浓度 c_a 和 c_b (注意体积变化的影响),根据缓冲溶液 pH 的计算公式,求得各点的 pH。

(3) 化学计量点时:此时生成 Ac^- ,按一元弱碱求得离解的 $[\text{OH}^-]$ 和相应的化学计量点的 pH。

(4) 化学计量点后:与强碱滴定强酸的情况完全相同,根据 NaOH 过量程度进行计算。

应该指出,虽然用最简式求得的溶液 $[H^+]$ 与用精确式计算的 $[H^+]$ 相比有百分之几的误差,但当换算成 pH 时,往往在小数点后第二位才显出差异。对于滴定曲线上各点的计算,这个差异是允许的,也不影响指示剂的选择,因此除了使用的溶液浓度极稀或者酸碱极弱的情况之外,通常用最简式计算即可。

若以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 溶液,分别代入各有关计算式,计算结果列于表 4 - 6 中,并根据计算结果绘制滴定曲线,得到如图 4 - 6 中的曲线 I。该图中的虚线为强碱滴定强酸曲线的前半部分。

通过电位滴定法实际测量或推导出滴定曲线方程式由计算机计算,同样也可以得出强碱滴定弱酸的滴定曲线。

表 4 - 6 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 溶液

加入 NaOH 溶液		剩余 HAc 溶液的体积 V/mL	过量 NaOH 溶液的体积 V/mL	pH
mL	%			
0.00	0	20.00		2.87
10.00	50.0	10.00		4.74
18.00	90.00	2.00		5.70
19.80	99.0	0.20		6.74
19.98	99.9	0.02		7.74 A
20.00	100.0	0.00		8.72
20.02	100.1		0.02	9.70 B
20.20	101.0		0.20	10.70
22.00	110.0		2.00	11.70
40.00	200.0		20.00	12.50

将图 4 - 6 中的曲线 I 与虚线进行比较可以看出,由于 HAc 是弱酸,滴定开始前溶液中 $[H^+]$ 就较低,pH 较 NaOH - HCl 滴定时高。滴定开始后 pH 较快地升高,这是由于中和生成的 OAc^- 产生同离子效应,使 HAc 更难离解, $[H^+]$ 较快地降低。但在继续滴入 NaOH 溶液后,由于 NaOAc 的不断生成,在溶液中形成弱酸及其共轭碱

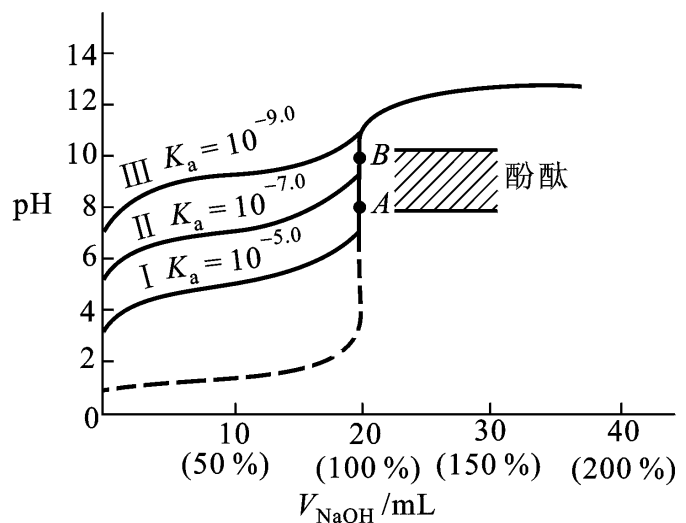


图 4 - 6 以 NaOH 溶液滴定不同弱酸溶液的滴定曲线

($\text{HOAc} - \text{OAc}^-$) 的缓冲体系, pH 增加较慢, 使这一段曲线较为平坦。当滴定接近化学计量点时, 由于溶液中剩余的 HOAc 已很少, 溶液的缓冲能力已逐渐减弱, 于是随着 NaOH 溶液的不断滴入, 溶液的 pH 变化逐渐加快, 到达化学计量点时, 在其附近出现一个较为短小的滴定突跃。这个突跃的 pH 为 7.74 ~ 9.70, 处于碱性范围内, 这是由于化学计量点时溶液中存在着大量的 OAc^- , 它是弱碱, 在水中发生下列质子转移反应:



溶液显微碱性。

根据化学计量点附近滴定突跃范围, 用酚酞或百里酚蓝指示终点是合适的, 也可以用百里酚酞指示终点。但在酸性溶液中变色的指示剂, 如甲基橙之类则完全不适用。

醋酸是一种稍强的弱酸, 它的离解常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 。如果滴定离解常数为 10^{-7} 左右的弱酸, 则滴定到达化学计量点时溶液的 pH 升高, 化学计量点附近的滴定突跃范围更小, 见图 4-6 中的曲线。在这种滴定中用酚酞指示终点已不合适, 应选用变色范围 pH 更高些的指示剂, 例如百里酚酞(变色范围 pH 9.4 ~ 10.6) 就较合适。

如果被滴定的酸更弱(例如 H_3BO_3 , 离解常数为 10^{-9} 左右), 则滴定到达化学计量点时, 溶液的 pH 更高, 图 4-6 中曲线上已看不出滴定突跃。对于这类极弱酸, 在水溶液中就无法用一般的酸碱指示剂来指示滴定终点, 但是在设法使弱酸的酸性增强后测定之, 也可以用非水滴定等方法测定, 这些将在以后分别讨论。

由于化学计量点附近滴定突跃的大小, 不仅和被测酸的 K_a 值有关, 也和浓度有关, 用较浓的标准溶液滴定较浓的试液, 可使滴定突跃适当增大, 滴定终点较易判断。但这一途径也存在着一定的限度, 对于 $K_a = 10^{-9}$ 的酸, 即使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准碱也难以直接滴定。一般来讲, 当弱酸溶液的浓度 c 和弱酸的离解常数 K_a 的乘积 $cK_a = 10^{-8}$ 时, 可出现 0.3pH 单位的滴定突跃, 这时人眼能够辨别指示剂颜色的改变, 滴定就可以直接进行, 而终点误差也在允许

关于滴定分析的可行性界限 $cK_a = 10^{-8}$, 可参阅王毓芳、徐钟隽. 大学化学. 1987, 2(4):19. 该文对配位滴定的可行性界限也有所讨论, 而且酸碱滴定和配位滴定二者得出一致的结论。

的 $\pm 0.1\%$ 以内。

目视直接滴定的条件: $cK_a \geq 10^{-8}$, 是本节的重要结论, 也是本章的学习重点之一。

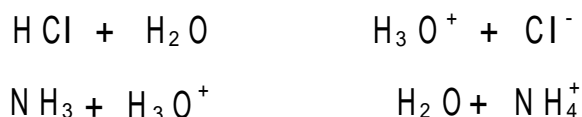
应该指出, 上述判别能否目视直接滴定的条件 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的导出, 与滴定反应的完全程度、终点检测的灵敏度以及对滴定分析的准确度要求等诸因素有关。当其他因素不变, 允许的误差可大于 $\pm 0.1\%$ 时, 目视直接滴定对 cK_a 乘积的要求也可相应降低。

极弱碱的共轭酸是较强的弱酸, 例如苯胺 ($C_6H_5NH_2$), 其 $pK_b = 9.34$, 属极弱的碱, 但是它的共轭酸 $C_6H_5NH_2H^+$ ($pK_a = 4.66$) 是较强的弱酸, 显然能满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的要求, 因此可以用标准碱溶液直接滴定盐酸苯胺。

对于稍强碱的共轭酸, 如 NH_4Cl , 由于 NH_4^+ 的 $pK_a = 9.26$, 很难满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的要求, 所以不能用碱标准溶液直接滴定, 但是可以间接测定 NH_4^+ 的含量, 在 § 4 - 7 中将要讨论。

强酸滴定弱碱

以 HCl 溶液滴定 NH_3 溶液即属强酸滴定弱碱, 滴定过程中离解和质子转移反应是:



这类滴定和 $NaOH$ 滴定 $HOAc$ 十分类似, 因此读者可根据溶液组分的不同情况, 求出滴定突跃和化学计量点时的 pH 。

用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_3 溶液, 化学计量点时的 pH 为 5.28, 可选用甲基红、溴甲酚氯指示滴定终点, 也可用溴酚蓝作指示剂。

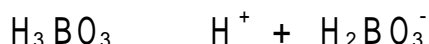
与滴定弱酸的情况相似, 对于弱碱, 只有当 $cK_b \geq 10^{-8}$ 时, 才能用标准酸直接进行滴定。

在标定 HCl 溶液的浓度时, 常常用硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 或 Na_2CO_3 作基准物, HCl 与它们的反应也属于强酸与弱碱的反应。

硼砂是由 NaH_2BO_3 和 H_3BO_3 按 1:1 结合, 并脱去水分而组成的, 可以看作是 H_3BO_3 被 $NaOH$ 中和了一半的产物。硼砂溶于水, 发生下列反应:



根据质子理论, 所得的产物之一 $H_2BO_3^-$ 是弱酸 H_3BO_3 的共轭碱。



已知 H_3BO_3 的 $\text{p}K_a = 9.24$, 它的共轭碱 H_2BO_3^- 的 $\text{p}K_b = 4.76$, 因此 H_2BO_3^- 的碱性已不太弱。显而易见, 如果硼砂溶液的浓度不很稀, H_2BO_3^- 可以满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的要求, 就能用强酸(如 HCl) 目视直接滴定 H_2BO_3^- , 所以实践中常以硼砂为基准物标定 HCl 溶液。

例 计算 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 滴定 $0.05000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液时, 化学计量点的 pH , 并选择指示剂。

解: 硼砂溶于水后生成 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3BO_3 和 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2BO_3^- , 化学计量点时 H_2BO_3^- 也被中和成 H_3BO_3 , 考虑到此时溶液已稀释一倍, 因此溶液中 H_3BO_3 浓度仍为 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$$[\text{H}^+] = cK_a = 0.1000 \times 10^{-9.24} = 10^{-5.12} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 5.12$$

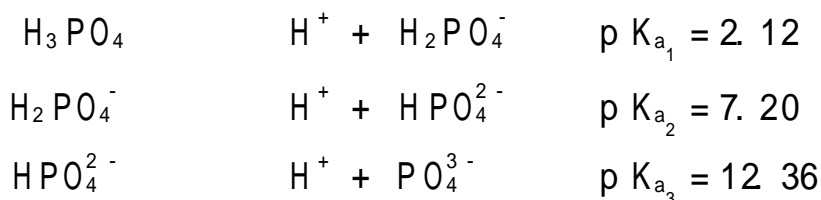
应选用甲基红指示终点。

对于稍强弱酸的共轭碱, 如 NaOAc , OAc^- 的 $\text{p}K_b = 9.26$ 。不能满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的要求, 因此不能用标准酸直接滴定, 但是在要求准确度不是很高的工业分析中, 可以采取一些措施设法进行测定, 如对 NaOAc 溶液可采用较浓的滴定溶液(例如 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 并在滴定终点时用一对照溶液进行比较, 这样, 滴定终点还是可以判断的, 只是终点误差较大些。也有人在 NaCl 或 NaBr 等浓盐溶液中滴定 NaOAc , 使用电位滴定时, 突跃增大, 如用间甲酚紫、橘黄 作指示剂, 终点时变色明显。另外, 也可采用非水滴定(§4-10)等方法测定 NaOAc 。

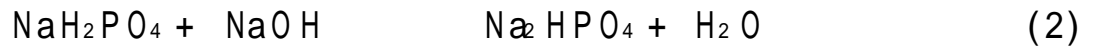
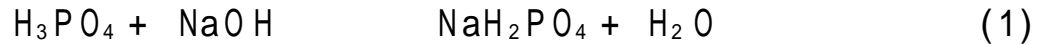
§4-6 多元酸、混合酸和多元碱的滴定

多元酸的滴定

现以 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液为例进行讨论。 H_3PO_4 是三元酸, 分三级离解如下:



用 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液时,中和反应可以写成:



实际上是否能如上述二反应式所示,待全部 H_3PO_4 反应成 NaH_2PO_4 后, $H_2PO_4^-$ 才开始反应为 $HP0_4^{2-}$ 呢?可以结合 H_3PO_4 的分布曲线来考虑这一问题,从 § 4 - 2 和图 4 - 3 可知,当 $pH = 4.7$ 时, $H_2PO_4^-$ 的分布系数为 99.4%,而同时存在的另外两种形式 H_3PO_4 和 $HP0_4^{2-}$ 各约占 0.3%,这说明当 0.3% 左右的 H_3PO_4 尚未被中和时,已经有 0.3% 左右的 $H_2PO_4^-$ 进一步被中和成 $HP0_4^{2-}$ 了,因此严格地说,反应并未完全按照上述反应式(1)、(2)所示分两步完成,而是两步中和反应稍有交叉地进行。同样,当 $pH = 9.8$ 时, $HP0_4^{2-}$ 占 99.5%,两步中和反应也是稍有交叉地进行,即对 H_3PO_4 而言,并不真正存在两个化学计量点。但是一般在分析工作中,对于多元酸的滴定准确度不能要求太高,虽然误差稍大一些,也可以满足分析要求,因此人们认为 H_3PO_4 能够进行分步滴定。

要准确地计算 H_3PO_4 的滴定曲线的各点 pH 是个比较复杂的问题这里不作介绍。如果采用电位滴定法,可以绘得 NaOH 滴定 H_3PO_4 的曲线(如图 4 - 7 所示)。但是对分析工作者来说最关心的还是化学计量点时的 pH。

通过计算可以求得化学计量点的 pH。如以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3PO_4 溶液,则第一化学计量点时, NaH_2PO_4 的浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,第二化学计量点时, Na_2HPO_4 的浓度为 $3.33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (溶液体积已增加了两倍)。在 § 4 - 3 中例 7 已求得上述二种溶液的 pH 分别为 4.70 和 9.66。但是对于多元酸滴定的化学计量点计算,由于反应交叉进行,不能要求较高的滴定准确度,因此用最简式计算即可。

第一化学计量点:

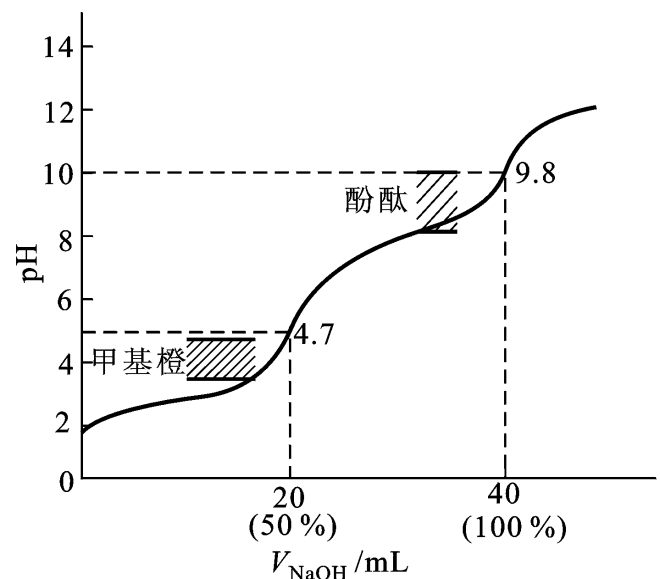


图 4 - 7 以 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液的滴定曲线

$$[H^+]_1 = K_{a_1} K_{a_2} = 10^{-2.12} \times 10^{-7.20} = 10^{-4.66} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.66$$

第二化学计量点:

$$[H^+]_2 = K_{a_2} K_{a_3} = 10^{-7.20} \times 10^{-12.36} = 10^{-9.78} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.78$$

由于中和反应交叉进行,使化学计量点附近曲线倾斜,滴定突跃较为短小。如果分别选用甲基橙、酚酞指示终点,则变色不明显,滴定终点很难判断,因而终点误差很大。如果分别改用溴甲酚绿和甲基橙(变色时 pH 4.3)、酚酞和百里酚酞(变色时 pH 9.9)混合指示剂(参阅表 4-4),则终点时变色明显,若再采用较浓的试液和标准溶液,就可以获得符合分析要求的结果。但需注意,由于反应的交叉进行,所指示的终点准确度也是不高的。

再比较两个二元酸的滴定情况,顺丁烯二酸($\text{p}K_{a_1} = 1.75, \text{p}K_{a_2} = 5.83$)和丙二酸($\text{p}K_{a_1} = 2.65, \text{p}K_{a_2} = 5.28$)。它们在不同 pH 时的分布系数列于表 4-7 和 4-8。

表 4-7 顺丁烯二酸在不同 pH 时的分布系数

pH	2.86	3.60	3.79	4.00	4.72	9.00
2	0.072	0.014	0.009	0.006	0.001	0
1	0.972	0.980	0.982	0.980	0.927	0.001
0	0.001	0.006	0.009	0.014	0.072	0.999

表 4-8 丙二酸在不同 pH 时的分布系数

pH	2.61	3.90	3.97	4.03	5.32	8.50
2	0.522	0.051	0.044	0.038	0.001	0
1	0.477	0.911	0.912	0.911	0.477	0.001
0	0.001	0.038	0.044	0.051	0.522	0.999

比较表 4-7 和表 4-8 可知,丙二酸与顺丁烯二酸的两步中和反应都是交叉地进行,其中顺丁烯二酸在 pH 2.86 ~ 4.72 范围内是三种组分并存,而丙二酸的三种组分共存的 pH 范围更宽,为 2.61 ~ 5.32,可见后者的两步中和反应交叉进行的情况更为严重,因而在图 4-8 所示的两条滴定曲线上,于滴定至 100% 时丙二酸曲线的倾斜度更甚,以至看不出滴定突跃,所以顺丁烯二酸有两个滴定突跃,而丙二酸只出现一个滴定突跃。

综上所述可知,由于多元酸相邻的两个离解常数可能相差不大(如丙二酸的 $\text{p}K_a = 2.36$),也有的酸 $\text{p}K_a$ 较大(如 H_3PO_4 的 K_{a_1} 与 K_{a_2} 之间, $\text{p}K_a = 5.08$),因此在滴定多元酸时,首先要考虑该酸能否进行分步滴定,即碱只接受酸提供的一级离解的质子,待这步反应完成后,碱再接受酸提供的下一级离解

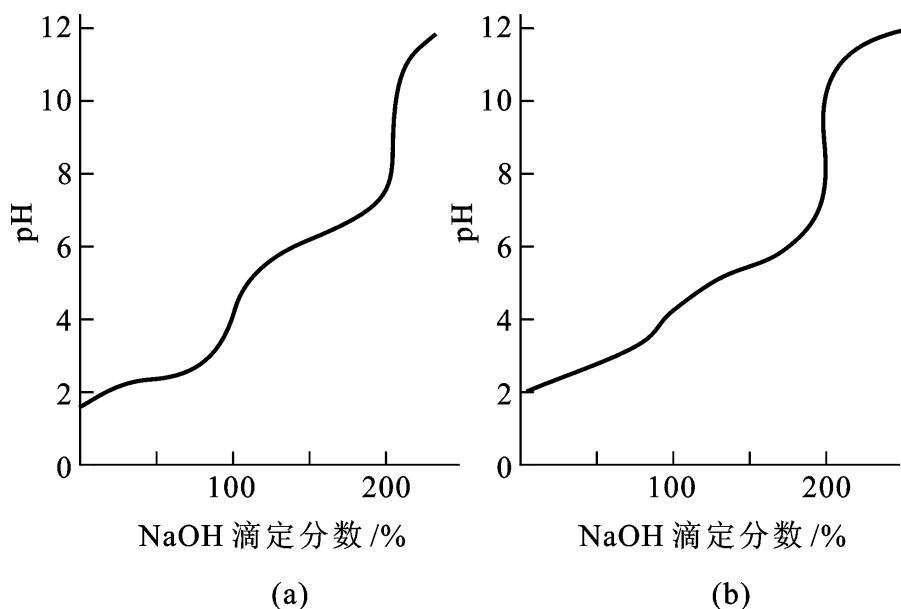


图 4 - 8 以 NaOH 溶液滴定 (a) 顺丁烯二酸和 (b) 丙二酸的滴定曲线

的质子。其次还应考虑能够直接滴定至多元酸的哪一级离解,反应的产物是什么物质,以便进行定量计算。

从多元酸的滴定曲线还可看出,在相应于生成两性物质的化学计量点(如二元酸的第一化学计量点,或三元酸的第一和第二化学计量点)附近,滴定突跃较小,甚至不出现滴定突跃,因而对多元酸测定的准确度要求就应适当降低,一般允许 $\pm 1\%$ 的终点误差,在滴定突跃 0.4pH 的情况下,要进行分步滴定必须满足下列条件:

$$c_0 K_{a_1} \geq 10^{-9} \quad (c_0 \text{ 为酸的初始浓度,允许误差 } \pm 1\%)$$

$$K_{a_1} / K_{a_2} > 10^4$$

此外,分步滴定对 c_0 也有一定的要求; K_{a_1} / K_{a_2} 的比值越大, c_0 也允许低一些。

若需测定某一多元酸的总量,则应从强度最弱的那一级酸考虑,在允许 $\pm 0.1\%$ 的终点误差和滴定突跃 0.3pH 的情况下,其滴定可行性的条件与一元弱酸相同,即应满足:

$$c_0 K_{a_n} \geq 10^{-8}$$

混合酸的滴定

混合酸有两种情况,可以是两种弱酸混合,也可以是强酸与弱酸混合。

两种弱酸(HA + HB)混合 这种情况与多元酸相似,但是在确定能否分别滴定的条件时,除了比较两种酸的强度(K_{aHA}/K_{aHB})之外,还应考虑浓度(c_{HA} 和 c_{HB})的因素,因此在允许 $\pm 1\%$ 误差和滴定突跃 0.4pH 时,若进行分别滴定,测定其中较强的一种弱酸(如HA),需要满足下列条件:

$$c_{HA} K_{HA} \geq 10^{-9} \quad (\text{允许误差} \pm 1\%)$$

$$c_{HA} K_{HA} / (c_{HB} K_{HB}) > 10^4$$

参照多元酸的滴定情况,读者可自行考虑若还需测定HB的含量,或者仅需测定HA + HB的总量,各需满足哪些条件。

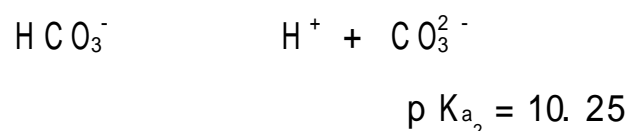
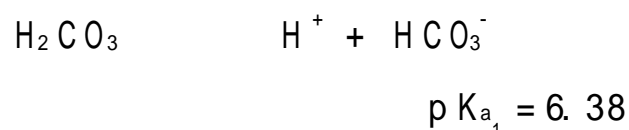
强酸(HX)与弱酸(HA)混合 这种情况下,应将弱酸的强度 K_{HA} ,各酸的浓度 c_{HX} 和 c_{HA} 及其比值 c_{HX}/c_{HA} 和对测定准确度的要求等因素综合加以考虑,判断分别滴定和测定总量的可行性,其影响的情况比较复杂,本书不详细讨论。

多元碱的滴定

多元碱的滴定与多元酸的滴定相类似,有关多元酸分步滴定的结论也适用于强酸滴定多元碱的情况,只是需将 K_a 换成 K_b 。

标定HCl溶液浓度时,常用碳酸钠作基准物, Na_2CO_3 为多元碱。现以HCl溶液滴定 Na_2CO_3 为例讨论如下。

Na_2CO_3 是很弱的二元酸,在水溶液中:



CO_3^{2-} 是 HCO_3^- 的共轭碱。已知 H_2CO_3 的 $pK_{a_2} = 10.25$,可求得 $pK_{b_1} = 3.75$,这说明 CO_3^{2-} 为中等强度的弱碱,可以用强酸直接滴定,首先生成 HCO_3^- ,而 $pK_{b_2} = 7.62$,可再进一步滴定成为 H_2CO_3 。图4-9为以HCl溶液滴定 Na_2CO_3 溶液的滴定曲线,从图中可看到,在 $\text{pH} \approx 8.3$ 附近,有一个不很明显的滴定突跃,

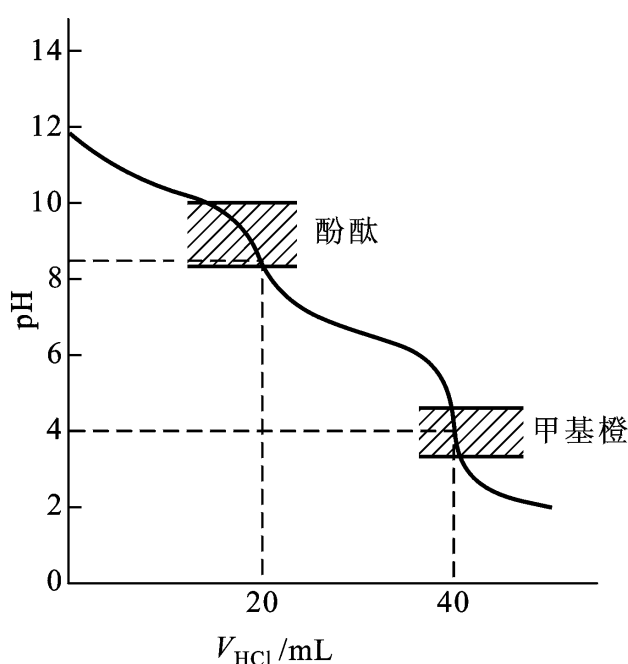


图4-9 以HCl溶液滴定 Na_2CO_3 溶液的滴定曲线

其原因与多元酸情况相同,即 K_{b_1} 与 K_{b_2} 之比稍小于 10^4 , 两步中和反应交叉进行,当然也不存在真正的第一化学计量点;在 pH 3.9 附近有一稍大些的滴定突跃,是为第二化学计量点。

例 试求 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 的两个化学计量点的 pH。

解: CO_3^{2-} 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 第一化学计量点时生成 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCO_3^- , HCO_3^- 为两性物质。

$$[\text{H}^+] = K_{a_1} \cdot K_{a_2} = 10^{-6.39} \times 10^{-10.25} = 10^{-8.32} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.32$$

到达第二化学计量点时,溶液已成为 H_2CO_3 的饱和溶液, § 4 - 3 中例 9 已求得该溶液的 pH = 3.89。

在工业上,纯碱 Na_2CO_3 或混合碱(如 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$)的含量常用 HCl 标准溶液来测定,用酚酞指示第一个终点时,变色不明显,如果改用甲酚红和百里酚蓝混合指示剂(变色时 pH 为 8.3),则终点变色明显一些,但这仅能满足较低的工业分析准确度的要求。至于第二化学计量点,由于 $\text{p}K_{b_2} = 7.62$,说明 HCO_3^- 的碱性较弱,化学计量点附近的滴定突跃也是较小的,用甲基橙指示终点时,变色也不甚明显。为了提高测定的准确度,已提出一些措施,如使用参比溶液、加热煮沸等。

本节所述的各种酸碱滴定,都是根据“S”型的滴定曲线找出化学计量点附近的滴定突跃,确定终点,从而求得被测物质的含量。显然,对于极弱的酸或碱,或者离解常数相差较小的多元酸或混合酸,其滴定曲线上无明显的滴定突跃,也就难于进行测定或分步滴定,但是采用线性滴定法(linear titration)可以有助于这一难题的解决。

线性滴定法是将滴定过程中的滴定剂体积 V 和溶液 pH 之间的关系经过数学处理,导出 $(V_e - V)$ 同 V 的关系式, V_e 为滴定至化学计量点时滴定剂的体积,例如一元酸滴定的一系列 $(V_e - V)$ 与 V 的数据,以 V 为横坐标, $(V_e - V)$ 为纵坐标,可得如图 4 - 10 所示的两段直线,二直线在横轴上相交,交点处 $V_e - V = 0$,即为化学计量点时滴定剂的加入量 V_e ,从而可求得被测物质的浓度或含量。

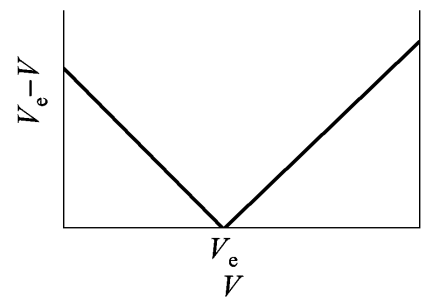


图 4 - 10 线性滴定曲线

运用线性滴定法对于 $\text{p}K_a = 11$ 的一元弱酸能得到满意的测定结果;对于 $\text{p}K_a < 0.2$ 的多元酸或混合酸也可测得各组分的含量,因而线性滴定法扩展了滴定分析的应用范围。

关于线性滴定的讨论、各种类型滴定关系式的导出、具体操作,以及一些应用示例,可参

阅:汪葆浚等编. 线性滴定法. 北京:高等教育出版社, 1985

思考题 4 - 2

1. 可以采用哪些方法确定酸碱滴定的终点? 试简要地进行比较。
2. 酸碱滴定中指示剂的选择原则是什么?
3. 根据推算, 各种指示剂的变色范围应为几个 pH 单位? 表 4 - 3 所列各种指示剂的变色范围是否与推算结果相符? 为什么? 举二例说明之。
4. 下列各种弱酸、弱碱, 能否用酸碱滴定法直接测定? 如果可以, 应选用哪种指示剂? 为什么?
 - (1) CH_2ClCOOH , HF, 苯酚, 羟胺, 苯胺。
 - (2) CCl_3COOH , 苯甲酸, 吡啶, 六亚甲基四胺。
5. 下列各物质能否用酸碱滴定法直接滴定? 如果能够, 应选用什么指示剂?
 NaF , NaOAc , 苯甲酸钠, 酚钠(O^-Na), 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)
6. 用 NaOH 溶液滴定下列各种多元酸时会出现几个滴定突跃? 分别应采用何种指示剂指示终点?
 H_2SO_4 , H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2CO_3 , H_3PO_4
7. 根据分布曲线并联系 K_{a_1}/K_{a_2} 的比值说明下列二元酸能否分步滴定: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 丙二酸, 顺丁烯二酸, 琥珀酸。
 (提示: 对于琥珀酸可参看习题 4 - 1, 第 3 题。)
8. 为什么 NaOH 标准溶液能直接滴定醋酸, 而不能直接滴定硼酸? 试加以说明。
9. 为什么 HCl 标准溶液可直接滴定硼砂, 而不能直接滴定蚁酸钠? 试加以说明。
10. 下列混合酸中的各组分能否分别直接滴定? 如果能够, 应选用何种指示剂指示终点?
 - (1) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$;
 - (2) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 。
11. 下列混合碱能否分别直接滴定? 如果能够, 应如何确定终点? 并写出各组分含量的计算式(以 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 表示)。
 - (1) $\text{NaOH} + \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$;
 - (2) $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

习题 4 - 2

1. 用 $0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液时, 化学计量点时 pH 为多少? 化学计量点附近的滴定突跃为多少? 应选用何种指示剂指示终点?
 答: 7.00, 8.70 ~ 5.30
2. 某弱酸的 $\text{p}K_a = 9.21$, 现有其共轭碱 NaA 溶液 20.00 mL 浓度为 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 当用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液滴定时, 化学计量点的 pH 为多少? 化学计量点附近的滴定突跃为多少? 应选用何种指示剂指示终点?
 答: 5.26, 6.21 ~ 4.30

3. 如以 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾溶液, 化学计量点时的 pH 为多少? 化学计量点附近滴定突跃为多少? 应选用何种指示剂指示终点?

4. 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酒石酸溶液时, 有几个滴定突跃? 在第二化学计量点时 pH 为多少? 应选用什么指示剂指示终点?

5. 有一三元酸, 其 $\text{p}K_1 = 2, \text{p}K_2 = 6, \text{p}K_3 = 12$ 。用 NaOH 溶液滴定时, 第一和第二化学计量点的 pH 分别为多少? 两个化学计量点附近有无滴定突跃? 可选用何种指示剂指示终点? 能否直接滴定至酸的质子全部被中和?

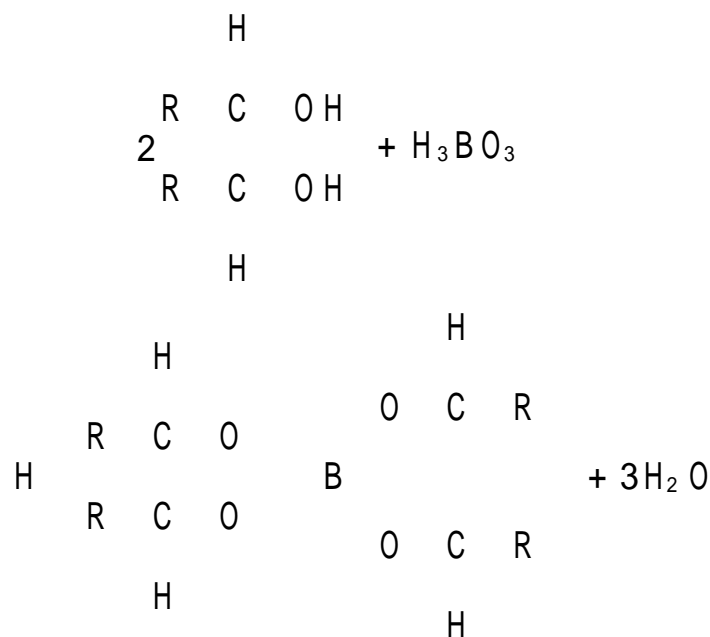
§ 4 - 7 酸碱滴定法应用示例

从本章前述各节中可以看出, 许多无机和有机的酸、碱物质都可用酸碱滴定法直接测定, 对于极弱酸或极弱碱, 有的可在非水溶液中测定(参阅 § 4 - 10), 或用线性滴定法测定, 而更多的物质, 包括非酸(碱)物质, 还可用间接的酸碱滴定法测定, 因此酸碱滴定法的应用范围相当广泛。

在我国的国家标准(GB)和有关的部颁标准中, 如化学试剂、化工产品、食品添加剂、水质标准、石油产品等凡涉及酸度、碱度项目的, 多数都采用简便易行的酸碱滴定法。

现再举几个应用示例。

硼酸的测定 H_3BO_3 的 $\text{p}K_a = 9.24$, 不能用标准碱溶液直接滴定。但是 H_3BO_3 可与某些多羟基化合物, 如乙二醇、丙三醇、甘露醇等反应, 生成配合酸。如下式所示:



要求在碳链的一侧含有相邻的两个—OH 的多元醇, 否则将由于空间阻碍, 而不能形成配合酸。

这种配合酸的离解常数在 10^{-6} 左右，因而使弱酸得到强化，用 NaOH 标准溶液滴定时化学计量点的 pH 在 9 左右，可用酚酞或百里酚酞指示终点。

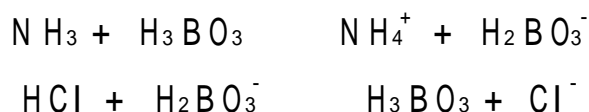
钢铁及合金中的硼，也是采用本法，于去除干扰元素、加甘露醇后，以 NaOH 滴定，测出硼的含量（参见 GB 223 6—1994）。

铵盐的测定 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Cl 都是常见的铵盐，由于 NH_4^+ 的 $\text{p}K_a = 9.26$ ，不能用标准碱溶液进行直接滴定，但测定铵盐可用下列两种方法，一是蒸馏法，即置铵盐试样于蒸馏瓶中，加入过量 NaOH 溶液后加热煮沸，蒸馏出的 NH_3 ，吸收在过量的 H_2SO_4 或 HCl 标准溶液中，过量的酸用 NaOH 标准碱溶液回滴，用甲基红和亚甲基蓝混合指示剂指示终点，测定过程的反应式如下：



GB 535—1995 规定硫酸铵即以此法测定铵盐含量。

也可用硼酸溶液吸收蒸馏出的 NH_3 ，而生成的 H_2BO_3^- 是较强的碱，可用 H_2SO_4 标准溶液滴定，用甲基红和溴甲酚绿混合指示剂指示终点。使用硼酸吸收 NH_3 的改进方法，仅需配制一种标准酸溶液测定过程的反应式如下：



蒸馏法测定 NH_4^+ 比较准确，但较费时。

另一种较为简便的 NH_4^+ 测定方法是甲醛法。甲醛与 NH_4^+ 有如下反应：



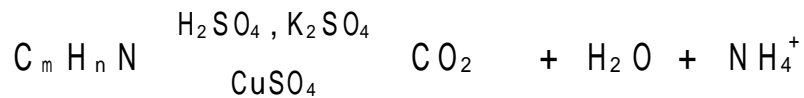
按化学计量关系生成的酸（包括 H^+ 和质子化的六亚甲基四胺）用标准碱溶液滴定。计算结果时应注意反应中 4 个 NH_4^+ 反应生成 4 个可与碱作用的 H^+ ，因此当用 NaOH 滴定时， NH_4^+ 与 NaOH 的化学计量关系为 1:1。由于反应产物六亚甲基四胺是一种极弱的有机弱碱，可用酚酞指示终点。

为了提高测定的准确性，也可以加入过量的标准碱溶液，再用标准酸溶液回滴。

克氏 (Kjeldahl) 定氮法 对于含氮的有机物质（如面粉、谷物、肥料、生物碱、肉类中的蛋白质、土壤、饲料以及合成药等）常通过克氏法测定氮含量。以

确定其氨基态氮($\text{NH}_2 - \text{N}$)或蛋白质的含量。

测定时将试样与浓 H_2SO_4 共煮,进行消化分解,并加入 K_2SO_4 ,提高沸点,以促进分解过程,使有机物转化成 CO_2 和 H_2O ,所含的氮在 CuSO_4 或汞盐催化下成为 NH_4^+ :

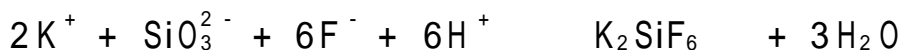


溶液以过量 NaOH 碱化后,再以蒸馏法测定 NH_4^+ 。

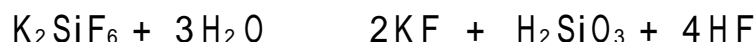
克氏法定氮是酸碱滴定在有机物分析中的重要应用,尽管该法在定氮过程中,消化与蒸馏操作较为费时,而且已有更快的测定蛋白质的方法,也有氨基酸自动分析仪商品出售,但是在《中华人民共和国药典》和国际标准方法中,仍确认克氏法为标准检验方法,在前者的 2000 年版附录 D 中有常量法和半微量法的详细操作说明,蒸馏出的 NH_3 以硼酸溶液吸收后,测定之。

氟硅酸钾法测定 SiO_2 含量 硅酸盐试样中 SiO_2 含量,常用重量法测定。重量法准确度较高,但太费时,因此生产实际中多采用氟硅酸钾容量法,这也是一种酸碱滴定法。如 GB 205—1981 规定高铝水泥中的 SiO_2 含量即用此法测定。

硅酸盐试样一般难溶于酸,可用 KOH 或 NaOH 熔融,使之转化为可溶性硅酸盐,例如 K_2SiO_3 ,在强酸溶液中,过量 KCl 、 KF 存在下,生成难溶的氟硅酸钾沉淀,反应如下式所示:



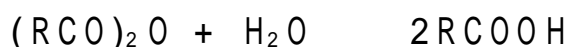
将生成的 K_2SiF_6 沉淀过滤。为防止 K_2SiF_6 的溶解损失,用 KCl 乙醇溶液洗涤沉淀,并用 NaOH 溶液中和未洗净的游离酸,然后加入沸水使 K_2SiF_6 水解:



水解生成的 HF ($\text{p}K_a = 3.46$) 可用标准碱溶液滴定,从而可计算出试样中 SiO_2 的含量。

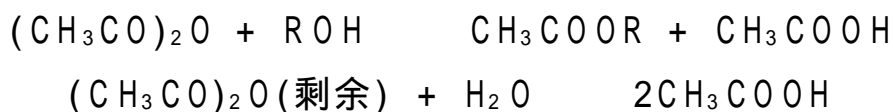
由于整个反应过程中有 HF 参加或生成,而 HF 对玻璃容器有腐蚀作用,因此操作必须在塑料容器中进行。

酸酐和醇类的测定 一般来说,酸酐与水慢慢地反应生成酸:



碱存在时可以加速上述反应。因此在实际测定中,于试样中加入过量 NaOH 标准溶液,加热回流,促使酸酐水解完全。多余的碱用标准酸溶液滴定,用酚酞或百里酚蓝指示终点。

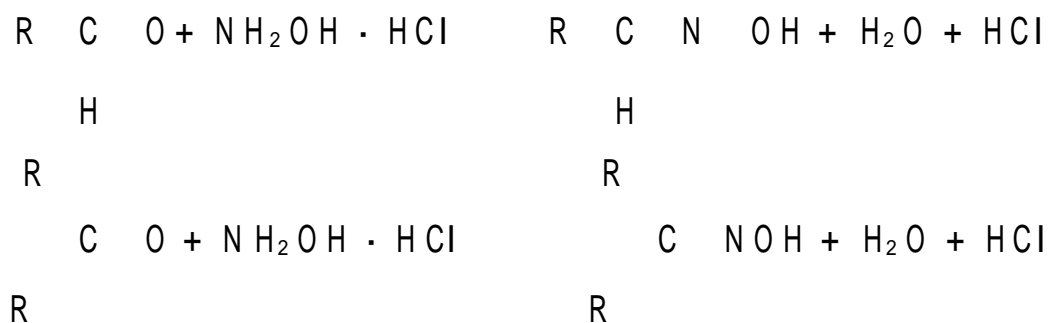
利用酸酐与醇的反应,又可将测定酸酐的方法扩展到测定醇类。如使用乙酸酐与醇反应:



以 NaOH 标准溶液滴定上述二反应所生成的乙酸,再另取一份相同量的乙酸酐,使之与水作用,以 NaOH 标准溶液滴定。从两份测定结果之差即可求得醇的含量。

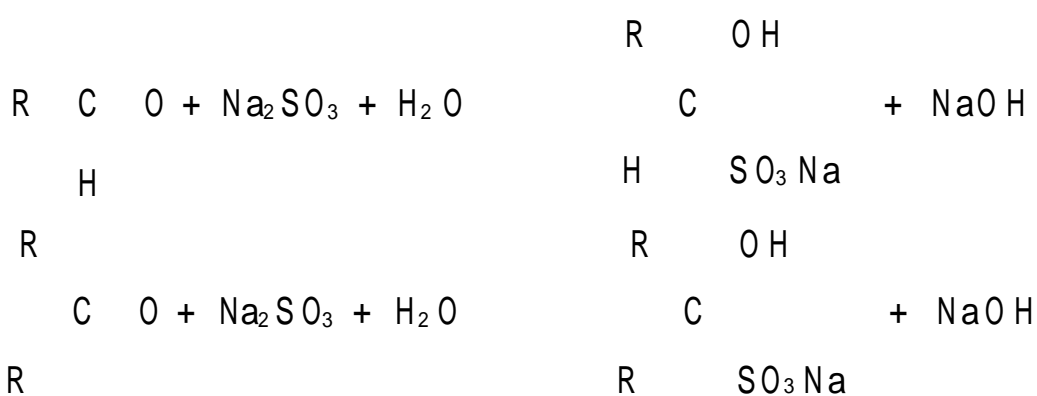
醛和酮的测定 常用的有下列两种方法。

(1) 盐酸羟胺法(或称肟化法):盐酸羟胺与醛、酮反应生成肟和游离酸,其化学反应式如下:



生成的游离酸可用标准碱溶液滴定。由于溶液中存在着过量的盐酸羟胺,呈酸性,因此采用溴酚蓝指示终点。

(2) 亚硫酸钠法:醛、酮与过量亚硫酸钠反应,生成加成化合物和游离碱:



生成的 NaOH 可用标准酸溶液滴定,采用百里酚酞指示终点。

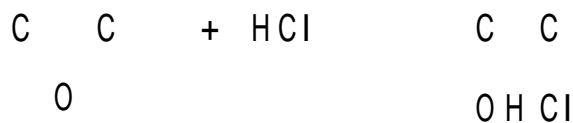
这种方法用来测定较多种醛和少数几种酮。由于测定操作简单,准确度较高,常用这种方法测定甲醛。

酯类的测定 多数酯类与过量的碱共热 1~2 h 后,可完成皂化反应,转化成有机酸的共轭碱和醇,例如:



多余的碱以标准酸溶液滴定,用酚酞或百里酚蓝指示终点,由于大多数酯难溶于水,可以改用 NaOH 的乙醇标准溶液使之皂化。

环氧化物的测定 环氧化物能与过量 HCl 溶液反应,如下式所示:



因此测定环氧化物时可以先加入过量 HCl,使之反应完全后,多余的 HCl 用标准碱溶液回滴,用酚酞指示终点。

§ 4 - 8 酸碱标准溶液的配制和标定

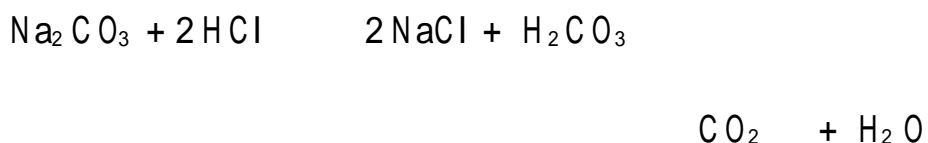
酸标准溶液

酸标准溶液一般用 HCl 溶液配制,常用的浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,但有时需用到浓度高达 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或低到 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的。HCl 标准溶液相当稳定,因此妥善保存的 HCl 标准溶液,其浓度可以保持经久不变。

HCl 标准溶液一般用间接法配制,即先配成近似浓度的溶液,然后用基准物标定。常用无水碳酸钠和硼砂作为标定的基准物。在 § 4 - 5 和 § 4 - 6 中,已经分别讨论了 Na_2CO_3 和硼砂的滴定原理。

(1) 无水 Na_2CO_3 : 其优点是容易获得纯品,一般可用市售的“基准物”级试剂 Na_2CO_3 作基准物。但由于 Na_2CO_3 易吸收空气中的水分,因此用前应在 270°C 左右干燥,然后密封于瓶内,保存于干燥器中备用。称量时动作要快,以免吸收空气中的水分而引入误差。

用 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液,利用下述反应,用甲基橙指示终点:

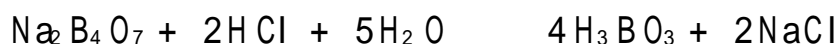


Na_2CO_3 基准物的缺点是容易吸水,由于称量而造成的误差也稍大(见 § 4 - 9, 例 5),此外终点时变色也不甚敏锐。

(2) 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$): 其优点是容易制得纯品、不易吸水、由于称量而造成的误差较小(见 § 4 - 9, 例 5)。但当空气中相对湿度小于 39% 时,容易

失去结晶水,因此应把它保存在相对湿度为 60% 的恒湿器 中。

硼砂基准物的标定反应为



以甲基红指示终点,变色明显。

碱标准溶液

碱标准溶液一般用 NaOH 配制,最常用浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,但有时需用到浓度高达 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或低到 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的。NaOH 易吸潮,也易吸收空气中的 CO_2 ,以致常含有 Na_2CO_3 ,而且 NaOH 还可能含有硫酸盐、硅酸盐、氯化物等杂质,因此应采用间接法配制其标准溶液,即配成近似浓度的碱溶液,然后加以标定。

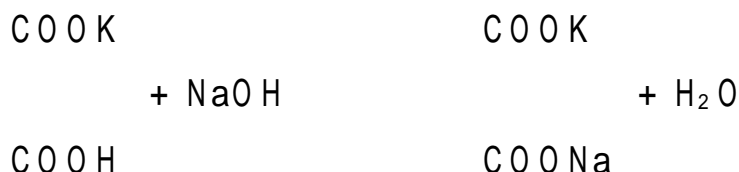
含有 Na_2CO_3 的标准碱溶液在用甲基橙作指示剂滴定强酸时,不会因 Na_2CO_3 的存在而引入误差;如用来滴定弱酸,用酚酞作指示剂,滴到酚酞出现浅红色时, Na_2CO_3 仅交换 1 个质子,即作用到生成 NaHCO_3 ,于是就会引起一定的误差。因此应配制和使用不含 CO_3^{2-} 的标准碱溶液。

可用不同方法配制不含 CO_3^{2-} 的标准碱溶液。最常用的方法是取一份纯净 NaOH,加入一份水,搅拌,使之溶解,配成 50% 的浓溶液。在这种浓溶液中 Na_2CO_3 的溶解度很小,待 Na_2CO_3 沉降后,吸取上层澄清液,稀释至所需浓度。

由于 NaOH 固体一般只在其表面形成一薄层 Na_2CO_3 ,因此亦可称取较多的 NaOH 固体于烧杯中,以蒸馏水洗涤二三次,每次用水少许,以洗去表面的少许 Na_2CO_3 ,倾去洗涤液,留下固体 NaOH,配成所需浓度的碱溶液。为了配制不含 CO_3^{2-} 的碱溶液,所用蒸馏水亦应不含 CO_2 。

为了标定 NaOH 溶液,可用各种基准物,如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 KHC_2O_4 、苯甲酸等。但最常用的是邻苯二甲酸氢钾。这种基准物容易用重结晶法制得纯品,不含结晶水,不吸潮,容易保存,标定时,由于称量而造成的误差也较小(见 §3-5,例 4),因而是一种良好的基准物。

标定反应为



由于邻苯二甲酸的 $\text{p}K_{a_2} = 5.54$,因此采用酚酞指示终点时,变色相当敏锐。

§ 4 - 9 酸碱滴定法结果计算示例

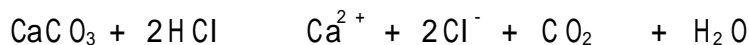
例 1 称取纯 CaCO_3 0.500 0 g, 溶于 50.00 mL HCl 溶液中, 多余的酸用 NaOH 溶液回滴, 计消耗 6.20 mL。1 mL NaOH 溶液相当于 1.010 mL HCl 溶液。求两种溶液的浓度。

解: 6.20 mL NaOH 溶液相当于 $6.20 \text{ mL} \times 1.010 = 6.26 \text{ mL}$ HCl 溶液, 因此与 CaCO_3 反应的 HCl 溶液的体积实际为

$$50.00 \text{ mL} - 6.26 \text{ mL} = 43.74 \text{ mL}$$

设 HCl 溶液和 NaOH 溶液的浓度分别为 c_1 和 c_2

已知 $M_{\text{CaCO}_3} = 100.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据反应式



CaCO_3 与 HCl 的化学计量关系为

$$n_{\text{HCl}} = 2 n_{\text{CaCO}_3}$$

$$c_1 \times 43.74 \times 10^{-3} \text{ L} = 2 \times \frac{0.5000 \text{ g}}{100.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$c_1 = 0.2284 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_2 \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.2284 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.010 \times 10^{-3} \text{ L}$$

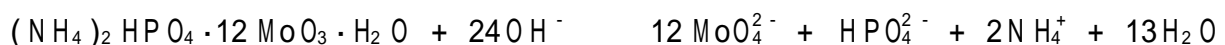
$$c_2 = 0.2307 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因此, HCl 溶液浓度为 $0.2284 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NaOH 溶液浓度为 $0.2307 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

例 2 用酸碱滴定法测定某试样中的含磷量。称取试样 0.956 7g, 经处理后使 P 转化成 H_3PO_4 , 再在 HNO_3 介质中加入钼酸铵, 即生成磷钼酸铵沉淀, 其反应如下式所示:



将黄色的磷钼酸铵沉淀过滤, 洗至不含游离酸, 溶于 30.48 mL $0.2016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 中, 其反应式为



用 $0.1987 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 标准溶液回滴过量的碱至酚酞变色, 耗去 15.74 mL。求试样中 P 的质量分数。

解: 由于 $1\text{P} \sim 1\text{H}_3\text{PO}_4 \sim 1(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

而 1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 需要 24 mol NaOH, 所以

$$0.2016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30.48 \times 10^{-3} \text{ L} - 0.1987 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.74 \times 10^{-3} \text{ L} = 24 \times \frac{0.9567 \text{ g} \cdot w_{\text{P}}}{30.97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$w_{\text{P}} = 0.4070 = 40.70\%$$

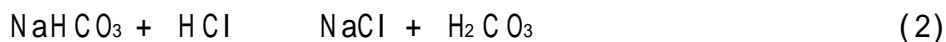
例 3 称取混合碱 (Na_2CO_3 和 NaOH 或 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合物) 试样 1.200 g, 溶

于水,用 $0.5000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定至酚酞褪色,用去 30.00 mL 。然后加入甲基橙,继续滴加 HCl 溶液至呈现橙色,又用去 5.00 mL 。试样中含有何种组分?其质量分数各为多少?

解:当滴定到酚酞变色时,NaOH 已完全中和。 Na_2CO_3 只作用到 NaHCO_3 ,即仅获得 1 个质子:



再用甲基橙作指示剂继续滴定到变橙色时,由 Na_2CO_3 转化而来的 NaHCO_3 又获得一个质子,成为 H_2CO_3 :



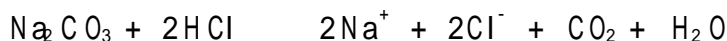
如果试样中仅含有 Na_2CO_3 一种组分,则滴定到酚酞褪色时所消耗的酸,与继续滴定到甲基橙变色时所消耗的酸应该相等。如今滴定到酚酞褪色时消耗的酸较多,可见试样中除 Na_2CO_3 以外还含有 NaOH。滴定 NaOH 所耗用的酸应为 $30.00 \text{ mL} - 5.00 \text{ mL} = 25.00 \text{ mL}$ 。

设 w_{NaOH} 为 NaOH 的质量分数,则

$$0.5000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} = \frac{1.200 \text{ g} \cdot w_{\text{NaOH}}}{40.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$w_{\text{NaOH}} = 0.4168 = 41.68\%$$

与 Na_2CO_3 作用所消耗的酸为 $5.00 \text{ mL} \times 2 = 10.00 \text{ mL}$ 。设 Na_2CO_3 的质量分数 $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 。根据反应式(1)、(2),总反应式为



则

$$0.5000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 10.00 \times 10^{-3} \text{ L} = \frac{1.200 \text{ g} \cdot w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{106.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.2208 = 22.08\%$$

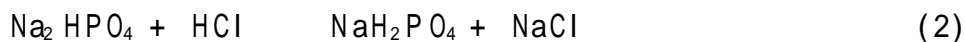
试样中含 NaOH 41.68%,含 Na_2CO_3 22.08%。

例 4 已知试样可能含有 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 或它们的混合物,以及其他不与酸作用的物质。今称取试样 2.000 g ,溶解后用甲基橙指示终点,以 $0.5000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定时需用 32.00 mL 。同样质量的试样,当用酚酞指示终点,需用 HCl 标准溶液 12.00 mL 。求试样中各组分的质量分数。

解:在这个测定中,当用 HCl 溶液滴定到酚酞变色时,发生下述反应:



当滴定到甲基橙变色时,则除了上述反应外,还发生了下述反应:



设试样中 Na_3PO_4 的质量分数为 $w_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$,根据反应式(1)可得

$$0.5000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 12.00 \times 10^{-3} \text{ L} = \frac{2.000 \text{ g} \cdot w_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}{163.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$W_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0.4917 = 49.17\%$$

当到达甲基橙指示的终点时,用去的 HCl 消耗在两部分:一为中和 Na_3PO_4 ,即反应式(1)、(2)所需的 HCl 量;另一为中和试样中原有的 Na_2HPO_4 所需的 HCl 量,后者用去的 HCl 溶液体积为

$$32.00 \text{ mL} - 2 \times 12.00 \text{ mL} = 8.00 \text{ mL}$$

设 $W_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$ 为试样中原来含有的 Na_2HPO_4 的质量分数,根据反应式(2)可得

$$0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.00 \times 10^{-3} \text{ L} = \frac{2.000 \text{ g} \cdot W_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}{142.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$W_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0.2840 = 28.40\%$$

由于 NaH_2PO_4 不能与 Na_3PO_4 共存,故试样中不会含有 NaH_2PO_4 。

试样含 Na_3PO_4 49.17%,含 Na_2HPO_4 28.40%。

例 5 分别以 Na_2CO_3 和 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 标定 HCl 溶液(大约浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),希望用去的 HCl 溶液为 25 mL 左右。已知天平本身的称量误差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$ (0.2 mg),从减少称量误差所占的百分比考虑,选择哪种基准物较好?

解:欲使 HCl 耗量为 25 mL,需称取二种基准物的质量分别为 m_1 和 m_2 ,可计算如下:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3: \quad & \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \quad 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ & 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} = 2 \times \frac{m_1}{106.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ & m_1 = 0.2650 \text{ g} \quad 0.26 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{硼砂:} \quad & \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \quad 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O} \\ & 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} = 2 \times \frac{m_2}{381.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ & m_2 = 0.9535 \text{ g} \quad 1 \text{ g} \end{aligned}$$

可知,当以 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液,需称 0.26g 左右,由于天平本身的称量误差为 0.2 mg,称量误差为

$$0.2 \times 10^{-3} \text{ g} / 0.26 \text{ g} = 7.7 \times 10^{-4} \quad 0.08\%$$

同理可算出,硼砂的称量误差约为 0.02%。可见 Na_2CO_3 的称量误差约为硼砂的 4 倍。所以选用硼砂作为标定 HCl 溶液的基准物更为理想。

§ 4 - 10 非水溶液中的酸碱滴定

水是最常用的溶剂,酸碱滴定一般都在水溶液中进行。但是许多有机试样难溶于水;许多弱酸、弱碱,当它们的离解常数小于 10^{-8} 时,不能满足目视直接滴定的要求,在水溶液中不

能直接滴定;另外,当弱酸和弱碱并不很弱时,其共轭碱或共轭酸在水溶液中也不能直接滴定。为了解决这些问题,可以采用非水滴定(nonaqueous titration)。除酸碱滴定外,氧化还原滴定、配合滴定和沉淀滴定等,也可在非水溶液中进行,但以酸碱滴定法应用较广。

溶剂的种类和性质

非水滴定中常用的溶剂种类很多,根据溶剂的酸碱性可以分成以下四类,即

(1) 两性溶剂:这类溶剂既能给出质子,也能接受质子,最典型的两性溶剂是水,甲醇、乙醇和异丙醇也属于这一类。

(2) 酸性溶剂:这类溶剂具有一定的两性,但其酸性显著地较水强,较易给出质子,是疏质子溶剂。冰醋酸、醋酐、甲酸属于这一类。

(3) 碱性溶剂:这类溶剂具有一定的两性,但其碱性较水强,对质子的亲和力比水大,易于接受质子,是亲质子溶剂。乙二胺、丁胺、二甲基甲酰胺属于这一类。吡啶也属于这一类,但吡啶只能接受质子,不能给出质子。

(4) 惰性溶剂:给出质子或接受质子的能力都非常弱,或根本没有,惰性溶剂不参与质子转移过程,因此只在溶质分子之间进行质子的转移。苯、四氯化碳、氯仿、丙酮、甲基异丁酮都属于这一类。

物质的酸碱性与其溶剂的关系

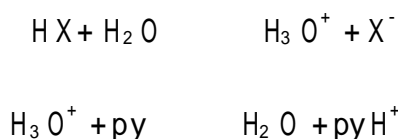
在§4-1已经提到,在水溶液中质子的传递过程都是通过水分子来实现的,因此酸碱的离解过程必须结合水分子的作用来考虑,即酸碱离解常数的大小和水分子的作用有关,或者说物质的酸碱性,不但和物质的本质有关,也和溶剂的性质有关。这种情况在非水溶液中表现得尤为明显。

同一种酸,溶解在不同的溶剂中时,它将表现出不同的强度,例如苯甲酸在水中是较弱的酸,苯酚在水中是极弱的酸,但当使用碱性溶剂(如乙二胺)代替水时,苯甲酸和苯酚表现出的酸的强度都有所增强。

同理,吡啶、胺类、生物碱以及醋酸根阴离子 OAc^- 等在水溶液中是强度不同的弱碱,但在酸性溶剂中,它们则表现出较强的碱性。

溶质的酸碱性不仅与溶剂的酸碱性有关,而且也与溶剂的介电常数有关,本书限于篇幅就不详细讨论了。

在进行非水滴定选择溶剂时,还应考虑反应进行的完全程度。例如吡啶(py)作为弱碱,当在水中以强酸(HX)滴定时,发生下列反应:



但由于水的碱性较py强, H_2O 将与py争夺质子,使后一反应向左进行。以至滴定反应不能进行完全。为使滴定弱碱的反应进行完全,应选择碱性比 H_2O 更弱的溶剂,冰醋酸的碱性比水更弱,可在冰醋酸溶剂中用酸滴定吡啶。

基于同样的考虑,在滴定弱酸时,应选择酸性更弱的溶剂,而且酸性越弱,反应越完全。如苯酚(HA)在水中与碱 OH^- 反应时:



由于水的酸性较HA强,因而使上述反应不能进行完全,但乙二胺的酸性比水更弱,不影响苯酚同碱的反应,所以可在乙二胺中直接以碱滴定苯酚。图4-11和4-12为其滴定曲线。

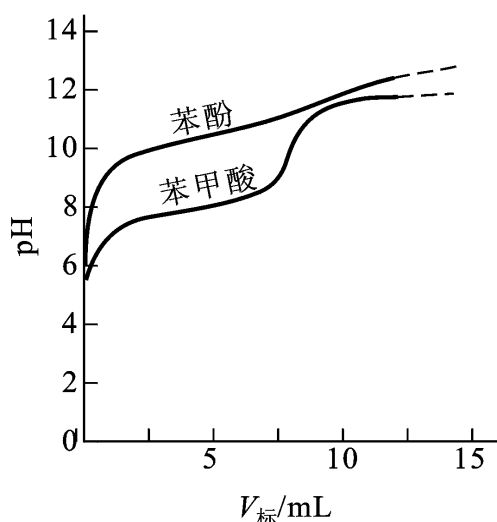


图 4 - 11 在水溶液中以 NaOH 溶液滴定
苯甲酸和苯酚的滴定曲线

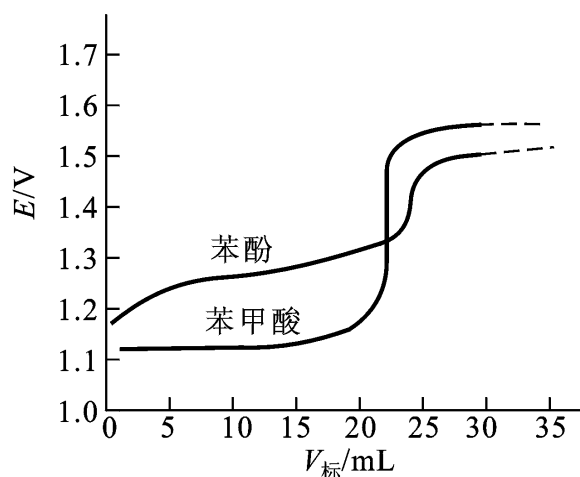
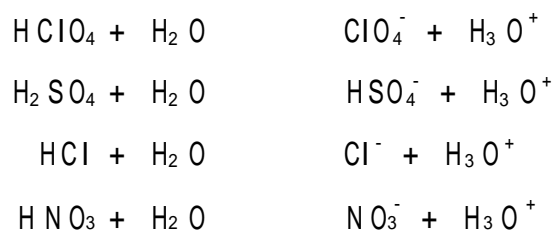


图 4 - 12 在乙二胺溶液中以氨基乙醇钠
溶液滴定苯甲酸和苯酚的滴定曲线

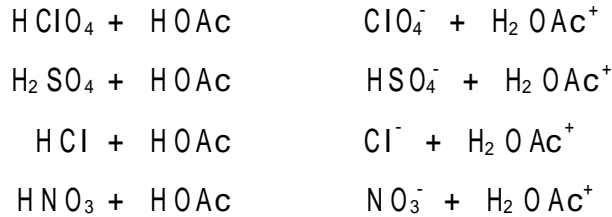
拉平效应和区分效应

HClO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 和 HNO_3 四种强酸,它们的强度是有区别的;可是在水中它们的强度却显示不出什么差异。这是由于水是两性溶剂,具有一定碱性,对质子有一定的亲和力。当这些强酸溶于水时,只要它们的浓度不是太大,它们的质子将全部为水分子所夺取,即全部离解转化为 H_3O^+ :

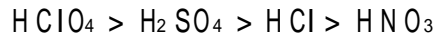


H_3O^+ 成了水溶液中能够存在的最强的酸的形式,从而使这四种强酸的酸度全部被拉平到水合质子 H_3O^+ 的强度水平。这就是“拉平效应”(leveling effect),具有这种拉平效应的溶剂称“拉平溶剂”。

如果把这四种强酸溶解到冰醋酸介质中,由于醋酸是酸性溶剂,对质子的亲和力较弱,这四种强酸就不能将其质子全部转移给 HOAc 分子,并且显示出程度上的差别:



实验证明, HClO_4 的质子转移过程最为完全, 从上到下, 质子转移程度依次减弱。于是这四种酸的强度就得以区分:



这种能区分酸碱强度的作用称“区分效应”(differentiating effect), 这类溶剂称“区分溶剂”。

拉平效应和区分效应都是相对的。一般来讲, 碱性溶剂对于酸具有拉平效应, 对于碱就具有区分效应。水把四种强酸拉平, 但它却能使四种强酸与醋酸区分开; 而在碱性溶剂液氨中, 醋酸也将被拉平到和四种强酸相同的强度。

酸性溶剂对酸具有区分效应, 但对碱却具有拉平效应。

在非水滴定中, 利用溶剂的拉平效应可以测定各种酸或碱的总浓度; 利用溶剂的区分效应, 可以分别测定各种酸或各种碱的含量。

惰性溶剂没有明显的酸碱性, 不参加质子转移反应, 因而没有拉平效应。正因为如此, 当物质溶解在惰性溶剂中时, 各种物质的酸碱性的差异得以保存, 所以惰性溶剂具有良好的区分效应。

从以上的讨论可知, 在非水滴定中溶剂的选择是十分重要的问题。

标准溶液和确定滴定终点的方法

标准酸溶液 在非水滴定中测定碱常用 HClO_4 的冰醋酸溶液作标准酸溶液。由于 HClO_4 的浓溶液中仅含 HClO_4 70% ~ 72%, 还含有不少的水分, 需加入一定量的醋酐以除去水分, 以免水分的存在影响质子转移过程和滴定终点的观察。

HClO_4 的冰醋酸溶液, 可用邻苯二甲酸氢钾作基准物, 在冰醋酸溶液中进行标定, 反应式为



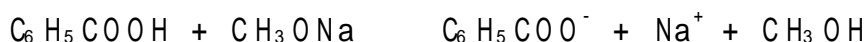
用甲基紫指示终点。

标准碱溶液 最常用的是甲醇钠的苯-甲醇溶液。甲醇钠由金属钠与甲醇反应制得:



氢氧化四丁基铵 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ 的甲醇-甲苯溶液也常用。氢氧化四丁基铵碱性强, 滴定产物易溶于有机溶剂中。

标准碱溶液的标定常用苯甲酸作基准物, 以甲醇钠溶液为例, 标定反应如下:



以百里酚蓝指示终点。保存标准碱溶液时要注意防止吸收水分和 CO_2 。有机溶剂的体积膨胀系数较大,因此当温度改变时,要注意校正溶液的浓度。

滴定终点的确定 常用两种方法。一种是电位法,一种是指剂法。电位法在电位分析法一章中将要讨论,这里简单介绍指示剂法。

非水滴定中指示剂的选用通常是由实验方法来确定,即在电位滴定的同时,观察指示剂颜色的变化,选取与电位滴定终点相符的指示剂。一般来讲,非水滴定用的指示剂随溶剂而异,表 4 - 9 所列可供参考。

表 4 - 9 非水溶液滴定中所用的指示剂

溶 剂	指 示 剂
酸性溶剂(冰醋酸)	甲基紫,结晶紫,中性红等
碱性溶剂(乙二胺,二甲基甲酰胺等)	百里酚蓝,偶氮紫,邻硝基苯胺,对羟基偶氮紫等
惰性溶剂(氯仿, CCl_4 , 苯, 甲苯等)	甲基红等

非水滴定的应用

由于采用不同性质的非水溶剂,使一些酸碱的强度得到增强,也增加了反应的完全程度,提供了可以直接滴定的条件,因而非水滴定扩大了酸碱滴定的应用范围。

利用非水滴定可以测定一些酸类,如磺酸、羧酸、酚类、酰胺,某些含氮化物和不同的含硫化物。

非水滴定还可以测定碱类,如脂肪族的伯胺、仲胺和叔胺、芳香胺类、环状结构中含有氮的化合物(如吡啶和吡唑)等。

此外非水滴定还可用于某些酸的混合物或碱的混合物的分别测定。

思考题 4 - 3

1. NaOH 标准溶液如吸收了空气中的 CO_2 ,当以其测定某一强酸的浓度,分别用甲基橙或酚酞指示终点时,对测定结果的准确度各有何影响?

2. 当用上题所述的 NaOH 标准溶液测定某一弱酸浓度时,对测定结果有何影响?

3. 标定 NaOH 溶液的浓度时,若采用:

- (1) 部分风化的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- (2) 含有少量中性杂质的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

则标定所得的浓度偏高,偏低,还是准确?为什么?

4. 用下列物质标定 HCl 溶液浓度:

- (1) 在 110 °C 烘过的 Na_2CO_3 ;
- (2) 在相对湿度为 30% 的容器中保存的硼砂,

则标定所得的浓度偏高,偏低,还是准确?为什么?

5. 用蒸馏法测定 NH_4^+ 含量,可用过量 H_2SO_4 吸收,也可用 H_3BO_3 吸收,试对这两种分

析方法进行比较。

6. 今欲分别测定下列混合物中的各个组分,试拟出测定方案(包括主要步骤、标准溶液、指示剂和含量计算式,以 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 表示)。

- (1) H_3BO_3 + 硼砂; (2) $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$;
 (3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$; (4) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$;
 (5) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$; (6) $\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_4$ 。

7. 有一碱液,可能是 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 或它们的混合物,如何判断其组分,并测定各组分的含量?说明理由。

8. 有一溶液,可能是 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 或它们的混合物,如何判断其组分,并测定各组分的含量?说明理由。

9. 今欲分别测定下列混合物中的各个组分,应如何进行?

- (1) $\text{NaOAc} + \text{NaOH}$;
 (2) 邻苯二甲酸 + 邻苯二甲酸氢钾;
 (3) 苯胺 + 盐酸苯胺。

10. 欲以非水滴定测定 NaOAc 、酒石酸钾钠、苯甲酸、苯酚、吡啶时,各应选用何种性质的溶剂?

11. 在什么溶剂中醋酸、水杨酸、 HCl 、 HClO_4 的强度可以区分开?在什么溶剂中它们的强度将被拉平?

12. 对于不符合直接目视滴定条件的弱酸或弱碱,可以通过哪些途径进行测定?

习题 4 - 3

1. 标定 HCl 溶液时,以甲基橙为指示剂,用 Na_2CO_3 为基准物,称取 Na_2CO_3 0.6135g,用去 HCl 溶液 24.96 mL,求 HCl 溶液的浓度。

答: $0.4638 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. 以硼砂为基准物,用甲基红指示终点,标定 HCl 溶液。称取硼砂 0.9854g。用去 HCl 溶液 23.76 mL,求 HCl 溶液的浓度。

3. 标定 NaOH 溶液,用邻苯二甲酸氢钾基准物 0.5026g,以酚酞为指示剂滴定至终点,用去 NaOH 溶液 21.88 mL。求 NaOH 溶液的浓度。

答: $0.1125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4. 称取纯的四草酸氢钾 ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.6174g,用 NaOH 标准溶液滴定时,用去 26.35 mL。求 NaOH 溶液的浓度。

5. 称取粗铵盐 1.075g,与过量碱共热,蒸出的 NH_3 以过量的硼酸溶液吸收,再以 $0.3865 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 滴定至甲基红和溴甲酚绿混合指示剂终点,需 33.68 mL HCl 溶液,求试样中 NH_3 的质量分数和以 NH_4Cl 表示的质量分数。

答: 20.62%; 64.77%

6. 称取不纯的硫酸铵 1.000g,以甲醛法分析,加入已中和至中性的甲醇溶液和 $0.3638 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 50.00 mL,过量的 NaOH 再以 $0.3012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 21.64 mL 回滴至酚酞终点。试计算 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的纯度。

7. 面粉和小麦中粗蛋白质含量是将氮含量乘以 5.7 而得到的(不同物质有不同系数), 2.449 g 面粉经消化后, 用 NaOH 处理, 蒸出的 NH_3 以 100.0 mL $0.01086 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液吸收, 需用 $0.01228 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 15.30 mL 回滴, 计算面粉中粗蛋白质的质量分数。

答: 2.93 %

8. 一试样含丙氨酸 [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$] 和惰性物质, 用克氏法测定氮, 称取试样 2.215 g, 消化后, 蒸馏出 NH_3 并吸收在 50.00 mL $0.1468 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中, 再以 $0.09214 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 11.37 mL 回滴, 求丙氨酸的质量分数。

9. 吸取 10 mL 醋样, 置于锥形瓶中, 加 2 滴酚酞指示剂, 用 $0.1638 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定醋中的 HOAc, 如需要 28.15 mL, 则试样中 HOAc 浓度是多少? 若吸取的 HOAc 溶液 = $1.004 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 试样中 HOAc 的质量分数为多少?

答: $0.4611 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 2.76 %

10. 称取浓磷酸试样 2.000 g, 加入适量的水, 用 $0.8892 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至甲基橙变色时, 消耗 NaOH 标准溶液 21.73 mL。计算试样中 H_3PO_4 的质量分数。若以 P_2O_5 表示, 其质量分数为多少?

11. 欲用 $0.2800 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液测定主要含 Na_2CO_3 的试样, 应称取试样多少克?

答: 约 0.37 g

12. 往 0.3582 g 含 CaCO_3 及不与酸作用杂质的石灰石里加入 25.00 mL $0.1471 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 过量的酸需用 10.15 mL NaOH 溶液回滴。已知 1 mL NaOH 溶液相当于 1.032 mL HCl 溶液。求石灰石的纯度及 CO_2 的质量分数。

13. 含有 SO_3 的发烟硫酸试样 1.400 g, 溶于水, 用 $0.8050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定时消耗 36.10 mL, 求试样中 SO_3 和 H_2SO_4 的质量分数(假设试样中不含其他杂质)。

答: 7.93 %; 92.07 %

14. 有一 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 的混合物 0.3729 g, 以 $0.1348 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定, 用酚酞指示终点时耗去 21.36 mL, 试求当以甲基橙指示终点时, 将需要多少毫升的 HCl 溶液?

15. 称取混合碱试样 0.9476 g, 加酚酞指示剂, 用 $0.2785 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定至终点, 计耗去酸溶液 34.12 mL, 再加甲基橙指示剂, 滴定至终点, 又耗去酸 23.66 mL。求试样中各组分的质量分数。

答: Na_2CO_3 73.71 %; NaOH 12.30 %

16. 称取混合碱试样 0.6524 g, 以酚酞为指示剂, 用 $0.1992 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液滴定至终点, 用去酸溶液 21.76 mL。再加甲基橙指示剂, 滴定至终点, 又耗去酸溶液 27.15 mL。求试样中各组分的质量分数。

17. 一试样仅含 NaOH 和 Na_2CO_3 , 一份重 0.3515 g 试样需 35.00 mL $0.1982 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定到酚酞变色, 那么还需再加入多少毫升 $0.1982 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液可达到以甲基橙为指示剂的终点? 并分别计算试样中 NaOH 和 Na_2CO_3 的质量分数。

答: 5.65 mL; 66.21 %; 33.77 %

18. 一瓶纯 KOH 吸收了 CO_2 和水, 称取其混匀试样 1.186 g, 溶于水, 稀释至 500.0 mL, 吸取 50.00 mL, 以 25.00 mL $0.08717 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 处理, 煮沸驱除 CO_2 , 过量的酸用

0.023 65 mol·L⁻¹ NaOH 溶液 10.09 mL 滴至酚酞终点。另取 50.00 mL 试样的稀释液,加入过量的中性 BaCl₂,滤去沉淀,滤液以 20.38 mL 上述酸溶液滴至酚酞终点。计算试样中 KOH、K₂CO₃ 和 H₂O 的质量分数。

19. 有一 Na₃PO₄ 试样,其中含有 Na₂HPO₄。称取 0.997 4 g,以酚酞为指示剂,用 0.264 8 mol·L⁻¹ HCl 溶液滴定至终点,用去 16.97 mL,再加入甲基橙指示剂,继续用 0.264 8 mol·L⁻¹ HCl 溶液滴定至终点时,又用去 23.36 mL。求试样中 Na₃PO₄、Na₂HPO₄ 的质量分数。

答:73.86%;24.09%

20. 称取 25.00 g 土壤试样置于玻璃钟罩的密闭空间内,同时也放入盛有 100.0 mL NaOH 溶液的圆盘以吸收 CO₂,48 h 后吸取 25.00 mL NaOH 溶液,用 13.58 mL 0.115 6 mol·L⁻¹ HCl 溶液滴定至酚酞终点。空白试验时 25.00 mL NaOH 溶液需 25.43 mL 上述酸溶液,计算在细菌作用下土壤释放 CO₂ 的速度,以 mg CO₂/[g(土壤)·h]表示。

答:0.201 0 mg CO₂/ (g·h)

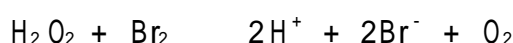
21. 磷酸盐溶液需用 12.25 mL 标准酸溶液滴定至酚酞终点,继续滴定需再加 36.75 mL 酸溶液至甲基橙终点,计算溶液的 pH。

答:12.06

22. 称取硅酸盐试样 0.100 0 g,经熔融分解,沉淀 K₂SiF₆,然后过滤、洗净,水解产生的 HF 用 0.147 7 mol·L⁻¹ NaOH 标准溶液滴定。以酚酞作指示剂,耗去标准溶液 24.72 mL。计算试样中 SiO₂ 的质量分数。

答:54.84%

23. 欲检测贴有“3% H₂O₂”的旧瓶中 H₂O₂ 的含量,吸取瓶中溶液 5.00 mL,加入过量 Br₂,发生下列反应:

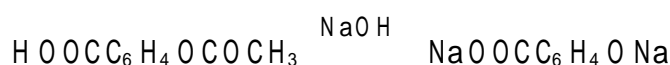


作用 10 min 后,赶去过量的 Br₂,再以 0.316 2 mol·L⁻¹ 溶液滴定上述反应产生的 H⁺。需 17.08 mL 达到终点,计算瓶中 H₂O₂ 的含量(以 g/100 mL 表示)。

24. 有一 HCl + H₃BO₃ 混合试液,吸取 25.00 mL,用甲基红 - 溴甲酚绿指示终点,需 0.199 2 mol·L⁻¹ NaOH 溶液 21.22 mL,另取 25.00 mL 试液,加入甘露醇后,需 38.74 mL 上述碱溶液滴定至酚酞终点,求试液中 HCl 与 H₃BO₃ 的含量,以 mg·mL⁻¹ 表示。

25. 阿司匹林即乙酰水杨酸,其含量可用酸碱滴定法测定。称取试样 0.250 0 g,准确加入 50.00 mL 0.102 0 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液,煮沸,冷却后,再以 c_{H₂SO₄} = 0.052 64 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液 23.75 mL 回滴过量的 NaOH,以酚酞指示终点,求试样中乙酰水杨酸的质量分数。

已知:反应式可表示为



H O O C C₆H₄ O C O C H₃ 的摩尔质量为 180.16 g·mol⁻¹。

答:93.67%

26. 一份 1.992 g 纯酯试样, 在 25.00 mL 乙醇 - KOH 溶液中加热皂化后, 需用 14.73 mL $0.3866 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液滴定至溴甲酚绿终点。25.00 mL 乙醇 - KOH 溶液空白试验需用 34.54 mL 上述酸溶液。试求酯的摩尔质量。

答: $130.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

27. 有机化学家欲求得新合成醇的摩尔质量, 取试样 55.0 mg, 以醋酸酐法测定时, 需用 $0.09690 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 10.23 mL。用相同量醋酸酐作空白试验时, 需用同一浓度的 NaOH 溶液 14.71 mL 滴定所生成的酸, 试计算醇的相对分子质量, 设其分子中只有一个—OH。

28. 有一纯的(100%)未知有机酸 400 mg, 用 $0.09996 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定, 滴定曲线表明该酸为一元酸, 加入 32.80 mL NaOH 溶液时到达终点。当加入 16.40 mL NaOH 溶液时, pH 为 4.20。根据上述数据求: (1) 酸的 $\text{p}K_a$; (2) 酸的相对分子质量; (3) 如酸只含 C、H、O, 写出符合逻辑的经验式(本题中 $\text{C} = 12$ 、 $\text{H} = 1$ 、 $\text{O} = 16$)。

答: 4.20; 122

配位滴定法 (Complexometry)

- § 5 - 1 概述
- § 5 - 2 EDTA 与金属离子的配合物及其稳定性
- § 5 - 3 外界条件对 EDTA 与金属离子配合物稳定性的影响
- § 5 - 4 滴定曲线
- § 5 - 5 金属指示剂及其他指示终点的方法
- § 5 - 6 混合离子的分别滴定
- § 5 - 7 配位滴定的方式和应用

§ 5 - 1 概述

配位滴定法是以配位反应为基础的一种滴定分析方法。早期,用 AgNO_3 标准溶液滴定 CN^- ,发生如下反应:



滴定到达化学计量点时,多加一滴 AgNO_3 溶液, Ag^+ 就与 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 反应生成白色的 $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 沉淀,以指示终点的到达。终点时的反应为

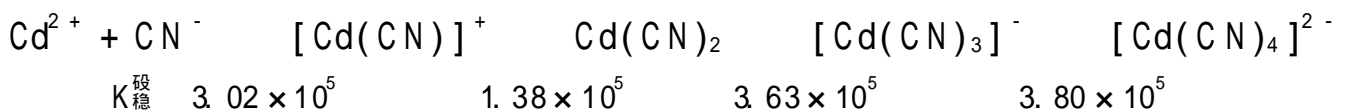


配合物(complex)的稳定性以配合物稳定常数 $K_{\text{稳}}$ 表示,如上例中:

$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21.1}$$

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的 $K_{\text{稳}} = 10^{21.1}$,说明反应进行得完全。各种配合物都有其一定的稳定常数,从配合物稳定常数的大小可以判断配位反应的完全程度以及能否满足滴定分析的要求。

配位滴定中常用的滴定剂即配位剂(complexing agent)有二类:一类是无机配位剂,另一类是有机配位剂。一般无机配位剂很少用于滴定分析,这是因为这类配位剂和金属离子形成的配合物不够稳定,不能符合滴定反应的要求;在配位过程中有逐级配位现象,而且各级配合物的稳定常数相差较小,故溶液中常常同时存在多种形式的配位离子(简称配离子),使滴定过程中突跃不明显,终点难以判断,而且也无恒定的化学计量关系。例如 Cd^{2+} 与 CN^- 的配位反应分四级进行,存在下列四种形式:

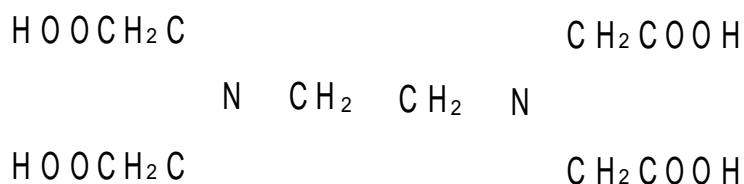


因为各级稳定常数相差很小,因而滴定时产物的组成不定,化学计量关系也不恒定。所以无机配位剂在分析化学中的应用受到一定的限制。大多数有机配位剂与金属离子的配位反应不存在上述的缺陷,故配位滴定中常用有机配位剂,其中最常用的是氨羧类配位剂。

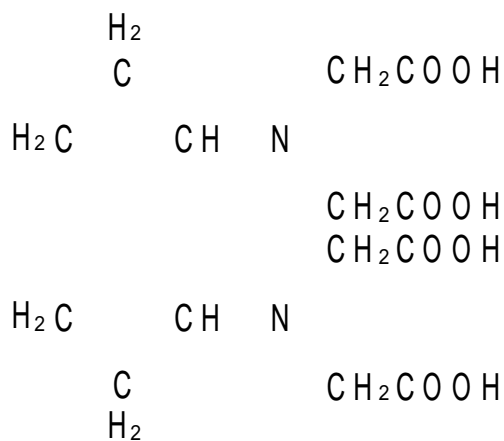
氨羧配位剂大部分是以氨基二乙酸基团 $[\text{—N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ 为基体的有机配位剂(或称螯合剂(chelant)),这类配位剂中含有配位能力很强的氮氮($\ddot{\text{N}}$)和羧氧($\text{C}=\text{O}$)这两种配位原子,它们能与多种金属离子形成

稳定的可溶性配合物。氨羧配位剂的种类很多,常见的有以下几种:

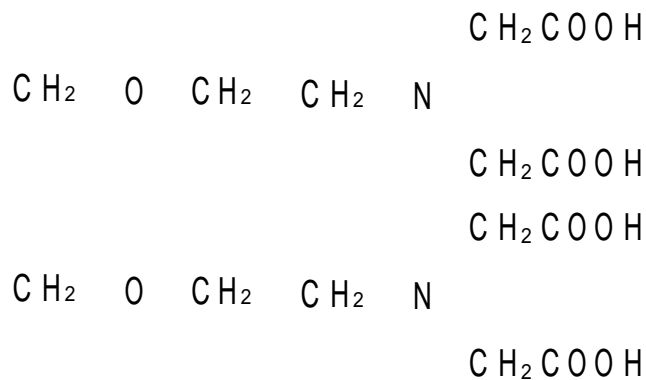
乙二胺四乙酸,简称 EDTA:



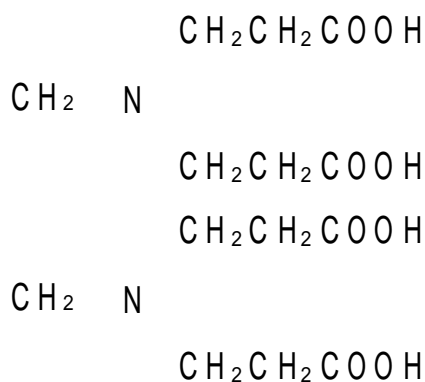
环己烷二胺四乙酸,简称 CyDTA:



乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA):



乙二胺四丙酸(EDTP):



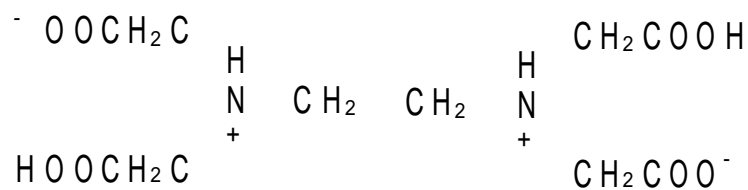
氨羧配位剂中应用最为广泛的是 EDTA,它可以直接滴定或间接滴定几十种金属离子。本章主要讨论以 EDTA 为配位剂,滴定金属离子的配位滴定法。

§5 - 2 EDTA 与金属离子的配合物及其稳定性

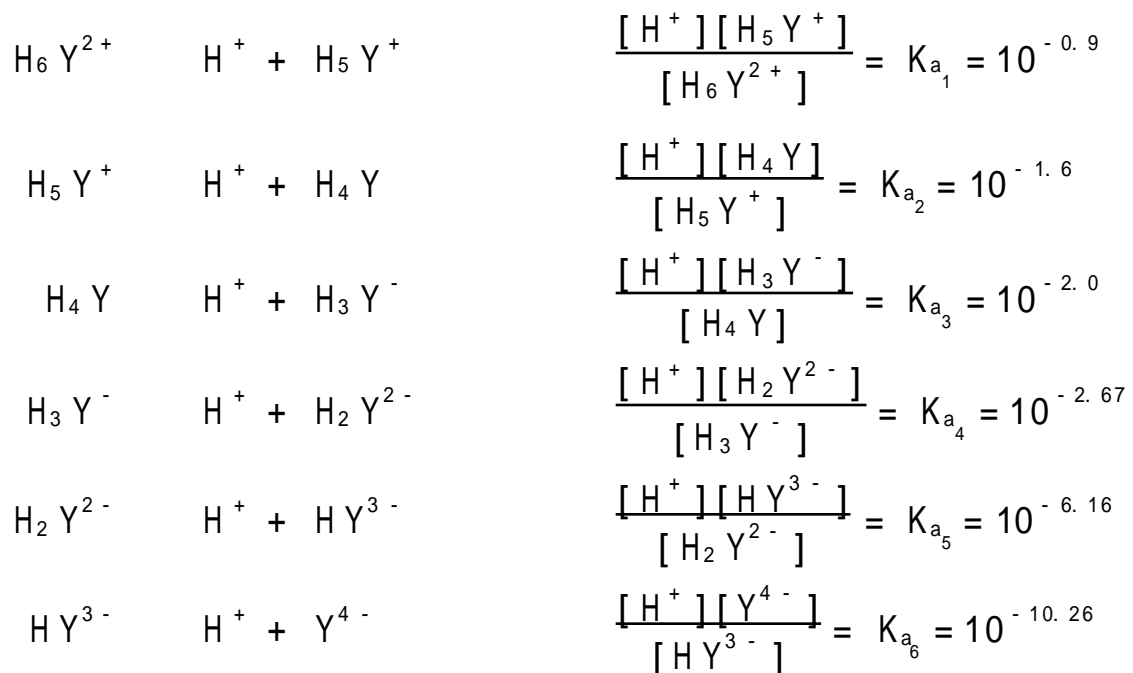
EDTA 的性质

乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA 或 EDTA 酸), 它是个多元酸, 可用 H_4Y 表示。EDTA 在水中的溶解度很小(22 时, 100 mL 水中仅能溶解 0.02 g), 也难溶于酸和一般的有机溶剂, 但易溶于氨溶液和苛性碱溶液中, 生成相应的盐, 故实际使用时, 常用其二钠盐, 即乙二胺四乙酸二钠($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, 相对分子质量 372.24), 一般也简称 EDTA。它在水溶液中的溶解度较大(22 时, 100 mL 水中能溶解 11.1 g), 其饱和水溶液的浓度约为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 约为 4.5。

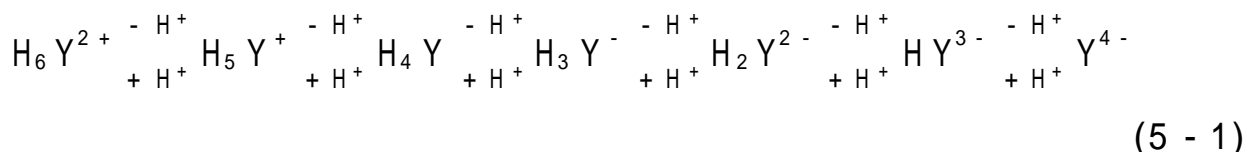
在 EDTA 的结构中, 两个羧基上的 H^+ 可转移到 N 原子上, 形成双偶极离子:



若 EDTA 溶于酸度很高的溶液, 它的两个羧基可以再接受 H^+ 离子而形成 H_6Y^{2+} , 相当于形成一个六元酸, EDTA 在水溶液中的六级离解平衡为



联系六级离解关系, 存在下列平衡:



由于分步离解,已质子化了的 EDTA 在水溶液中总是以 H_6Y^{2+} 、 H_5Y^+ 、 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 和 Y^{4-} 等七种形式存在。从式(5-1)可以看出,EDTA 中各种存在形式间的浓度比例取决于溶液的 pH。若溶液酸度增大,pH 减小,上述平衡向左移动, H_6Y^{2+} 离子浓度增加;反之,若溶液酸度减小,pH 增大,则上述平衡右移, Y^{4-} 离子的浓度增加。EDTA 各种存在形式的分配情况与 pH 之间的分布曲线如图 5-1 所示。

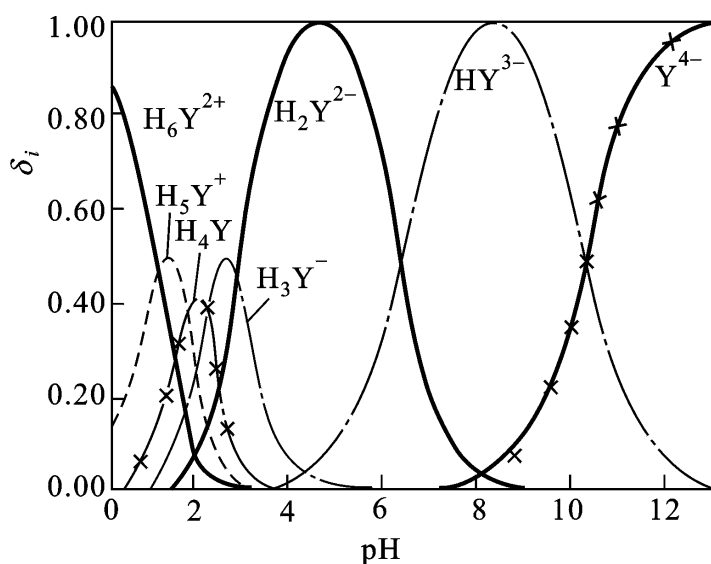


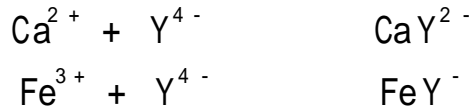
图 5-1 EDTA 各种存在形式在不同 pH 时的分布曲线

图 5-1 可以清楚地看出不同 pH 时 EDTA 各种存在形式的分配情况。在 $\text{pH} < 1$ 的强酸性溶液中,EDTA 主要以 H_6Y^{2+} 形式存在;在 $\text{pH} = 1 \sim 1.6$ 的溶液中,主要以 H_5Y^+ 形式存在;在 $\text{pH} = 1.6 \sim 2.0$ 的溶液中,主要以 H_4Y 形式存在;在 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.67$ 的溶液中,主要存在形式是 H_3Y^- ;在 $\text{pH} = 2.67 \sim 6.16$ 的溶液中,主要存在形式是 H_2Y^{2-} ;在 $\text{pH} = 6.16 \sim 10.26$ 的溶液中,主要存在形式是 HY^{3-} ,在 pH 很大 (> 12) 时才几乎完全以 Y^{4-} 形式存在。

EDTA 与金属离子的配合物

在 EDTA 分子的结构中,具有六个可与金属离子形成配位键的原子(两个氨基氮和四个羧基氧,它们都有孤对电子,能与金属离子形成配位键),因而,EDTA 可以与金属离子形成配位数为 4 或 6 的稳定的配合物。EDTA 与金属离子的配位反应具有以下几方面的特点:

(1) EDTA 与许多的金属离子可形成配位比为 1 : 1 的稳定配合物, 例如:



故反应中无逐级配位现象, 反应的定量关系明确。只有极少数金属离子 [如 Zr() 和 Mo() 等] 例外。

(2) EDTA 与多数金属离子形成的配合物具有相当的稳定性。从 EDTA 与 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 的配合物的结构图(如图 5 - 2 所示)可以看出, EDTA 与金属离子配位时形成五个五元环 (其中四个是 O—C—C—N 五元环, 一个 N—C—C—N 五元环), 具有这种环状结构的配合物称为螯合物(chelate)。从配合物的研究可知, 具有五元环或六元环的螯合物很稳定, 而且所形成的环愈多, 螯合物愈稳定。因而 EDTA 与大多数金属离子形成的螯合物具有较大的稳定性。

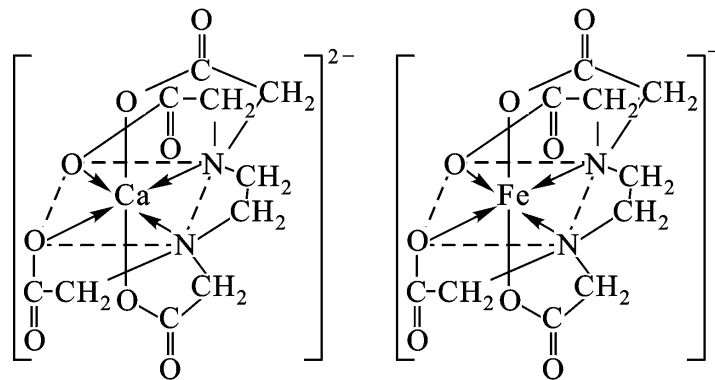


图 5 - 2 EDTA 与 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 的配合物的结构示意图

(3) EDTA 与金属离子的配合物大多带电荷, 水溶性好, 反应速率较快, 而且无色金属离子与 EDTA 生成的配合物仍为无色, 但有色金属离子与 EDTA 形成的配合物其颜色将加深。滴定时, 如遇有色的金属离子, 则试液的浓度不宜过大, 否则将影响指示剂的终点显示。

上述特点说明 EDTA 和金属离子的配位反应能够符合滴定分析对反应的要求。

金属离子与 EDTA(简单表示成 Y) 的配位反应, 略去电荷, 可简写成:



其稳定常数 K_{MY} 为

$$K_{MY} = \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}][\text{Y}]} \quad (5 - 2)$$

一些常见金属离子与 EDTA 配合物的稳定常数参见表 5 - 1。

表 5 - 1 EDTA 与一些常见金属离子的配合物的稳定常数
(溶液离子强度 $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 293 K)

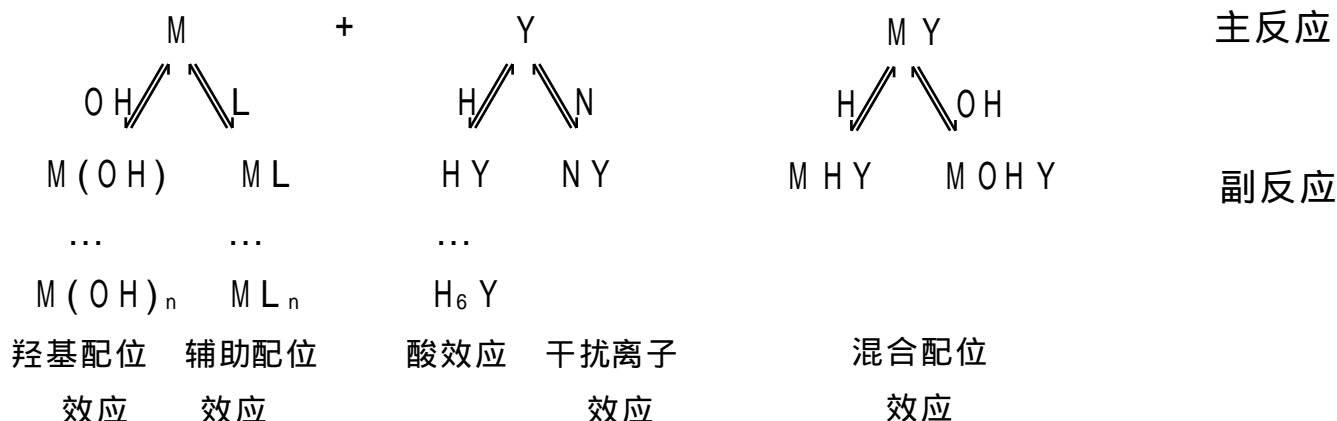
阳离子	$\lg K_{MY}$	阳离子	$\lg K_{MY}$	阳离子	$\lg K_{MY}$
Na^+	1.66	Ce^{4+}	15.98	Cu^{2+}	18.80
Li^+	2.79	Al^{3+}	16.3	Ga^{2+}	20.3
Ag^+	7.32	Co^{2+}	16.31	Tl^{3+}	21.3
Ba^{2+}	7.86	Pt^{2+}	16.31	Hg^{2+}	21.8
Mg^{2+}	8.69	Cd^{2+}	16.46	Sn^{2+}	22.1
Sr^{2+}	8.73	Zn^{2+}	16.50	Th^{4+}	23.2
Be^{2+}	9.20	Pb^{2+}	18.04	Cr^{3+}	23.4
Ca^{2+}	10.69	Y^{3+}	18.09	Fe^{3+}	25.1
Mn^{2+}	13.87	VO_2^+	18.1	U^{4+}	25.8
Fe^{2+}	14.33	Ni^{2+}	18.60	Bi^{3+}	27.94
La^{3+}	15.50	VO^{2+}	18.8	Co^{3+}	36.0

由表 5 - 1 可见,金属离子与 EDTA 形成的配合物的稳定性与金属离子的种类有关。碱金属离子的配合物最不稳定;碱土金属离子的配合物 $\lg K_{MY} = 8 \sim 11$;过渡元素、稀土元素、 Al^{3+} 的配合物 $\lg K_{MY} = 15 \sim 19$;其他三价、四价金属离子和 Hg^{2+} 的配合物 $\lg K_{MY} > 20$ 。这些配合物稳定性的差别,主要决定于金属离子本身的离子电荷、离子半径和电子层结构。这些是金属离子影响配合物稳定性大小的本质因素。

EDTA 与金属离子形成的配合物的稳定性对配位滴定反应的完全程度有着重要的影响,可以用 $\lg K_{MY}$ 衡量在不发生副反应情况下,配合物的稳定程度。但外界条件如溶液的酸度、其他配位剂的存在、干扰离子等对配位滴定反应的完全程度也都有着较大的影响,尤其是溶液的酸度对 EDTA 在溶液中的存在形式、金属离子在溶液中的存在形式和 EDTA 与金属离子形成的配合物的稳定性均产生显著的影响。因此在几种外界条件中,酸度对金属离子与 EDTA 形成的配合物的稳定性的影响常常是配位滴定中首先应考虑的问题。

§5 - 3 外界条件对 EDTA 与金属离子配合物稳定性的影响

在 EDTA 滴定中,被测金属离子 M 与 EDTA 配位,生成配合物 MY,此为主反应。反应物 M、Y 及反应产物 MY 都可能同溶液中其他组分发生副反应,使 MY 配合物的稳定性受到影响,如下式所示:



式中:L 为辅助配位剂, N 为干扰离子。

金属离子与 OH^- 或辅助配位剂 L 发生的副反应,EDTA 与 H^+ 或干扰离子发生副反应,都不利于主反应的进行,而反应产物 MY 发生的副反应,在酸度较高情况下,生成酸式配合物 MHY;在碱度较高时,生成 $\text{M}(\text{OH})\text{Y}$ 、 $\text{M}(\text{OH})_2\text{Y}$ 等碱式配合物,这些副反应称为混合配位效应,它有利于主反应的进行。但其产物大多数不太稳定,其影响可以忽略不计。下面着重对酸效应、配位效应分别加以讨论。

EDTA 的酸效应及酸效应系数 $\gamma_{(H)}$

EDTA 与金属离子的反应本质是 Y^{4-} 离子与金属离子的反应。由 EDTA 的离解平衡可知, Y^{4-} 离子只是 EDTA 各种存在形式中的一种,只有当 $\text{pH} = 12$ 时,EDTA 才全部以 Y^{4-} 离子形式存在。溶液 pH 减小,将使式 5 - 1 所示的平衡向左移动,产生 HY^{3-} 、 H_2Y^{2-} ... , Y^{4-} 离子减少,因而使 EDTA 与金属离子的反应能力降低。这种由于 H^+ 离子与 Y^{4-} 离子作用而使 Y^{4-} 离子参与主反应能力下降的现象称为 EDTA 的酸效应。酸效应的大小用酸效应系数 $\gamma_{(H)}$ 来衡量。酸效应系数表示在一定 pH 下未参加配位反应的 EDTA 的各种存在形式的总浓度 $[\text{Y}]$ 与能参加配位反应的 Y^{4-} 的平衡浓度之比。即

$$\gamma_{(H)} = \frac{[\text{Y}]}{[\text{Y}^{4-}]} \quad (5 - 3)$$

$$\begin{aligned}
 \text{式中: } [Y] &= [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + \\
 &\quad [H_5Y^{+}] + [H_6Y^{2+}] \\
 Y_{(H)} &= \frac{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [H_5Y^{+}] + [H_6Y^{2+}]}{[Y^{4-}]} \\
 &= 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_6}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_6} K_{a_5}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a_6} K_{a_5} K_{a_4}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a_6} K_{a_5} K_{a_4} K_{a_3}} + \\
 &\quad \frac{[H^+]^5}{K_{a_6} K_{a_5} K_{a_4} K_{a_3} K_{a_2}} + \frac{[H^+]^6}{K_{a_6} K_{a_5} K_{a_4} K_{a_3} K_{a_2} K_{a_1}} \\
 &= 1 + {}_1[H^+] + {}_2[H^+]^2 + {}_3[H^+]^3 + {}_4[H^+]^4 + \\
 &\quad {}_5[H^+]^5 + {}_6[H^+]^6 \tag{5-4}
 \end{aligned}$$

式中 ${}_i$ 为累积稳定常数, 其中:

$${}_1 = 1/K_{a_6}, \quad {}_2 = 1/(K_{a_5} K_{a_6}), \quad {}_3 = 1/(K_{a_4} K_{a_5} K_{a_6}), \dots$$

由上述计算关系可见, 酸效应系数与 EDTA 的各级离解常数和溶液的酸度有关。在一定温度下, 离解常数为定值, 因而 $Y_{(H)}$ 仅随着溶液酸度而变。溶液酸度越大, $Y_{(H)}$ 值越大, 表示酸效应引起的副反应越严重。如果氢离子与 Y^{4-} 之间没有发生副反应, 即未参加配位反应的 EDTA 全部以 Y^{4-} 形式存在, 则 $Y_{(H)} = 1$ 。

不同 pH 时的 $Y_{(H)}$ 列于表 5-2。

表 5-2 不同 pH 时的 $\lg Y_{(H)}$

pH	$\lg Y_{(H)}$	pH	$\lg Y_{(H)}$	pH	$\lg Y_{(H)}$
0.0	23.64	3.8	8.85	7.4	2.88
0.4	21.32	4.0	8.44	7.8	2.47
0.8	19.08	4.4	7.64	8.0	2.27
1.0	18.01	4.8	6.84	8.4	1.87
1.4	16.02	5.0	6.45	8.8	1.48
1.8	14.27	5.4	5.69	9.0	1.28
2.0	13.51	5.8	4.98	9.5	0.83
2.4	12.19	6.0	4.65	10.0	0.45
2.8	11.09	6.4	4.06	11.0	0.07
3.0	10.60	6.8	3.55	12.0	0.01
3.4	9.70	7.0	3.32	13.0	0.00

金属离子的配位效应及其副反应系数 α_M

在配位滴定中,金属离子常发生两类副反应:一类是金属离子在水中和 OH^- 生成各种羟基化配离子,使金属离子参与主反应的能力下降,这种现象称为金属离子的羟基配位效应,也称金属离子的水解效应。例如 Fe^{3+} 在水溶液中能生成 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 等羟基配离子。金属离子的羟基配位效应可用副反应系数 $\alpha_{M(\text{OH})}$ 表示(列于附录六)。

$$\begin{aligned}\alpha_{M(\text{OH})} &= \frac{[\text{M}] + [\text{M}\text{OH}] + [\text{M}(\text{OH})_2] + \dots + [\text{M}(\text{OH})_n]}{[\text{M}]} \\ &= 1 + \alpha_1[\text{OH}^-] + \alpha_2[\text{OH}^-]^2 + \dots + \alpha_n[\text{OH}^-]^n\end{aligned}\quad (5-5)$$

金属离子的另一类副反应是金属离子与辅助配位剂的作用,有时为了防止金属离子在滴定条件下生成沉淀或掩蔽干扰离子等原因,在试液中须加入某些辅助配位剂,使金属离子与辅助配位剂发生作用,产生金属离子的辅助配位效应。例如,在 $\text{pH} = 10$ 时滴定 Zn^{2+} ,加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液,这一方面是为了控制滴定所需要的 pH ,同时又使 Zn^{2+} 离子与 NH_3 配位形成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,从而防止 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀析出。辅助配位效应可用副反应系数 $\alpha_{M(\text{L})}$ 表示。

$$\begin{aligned}\alpha_{M(\text{L})} &= \frac{[\text{M}] + [\text{M}\text{L}] + [\text{M}\text{L}_2] + \dots + [\text{M}\text{L}_n]}{[\text{M}]} \\ &= 1 + \alpha_1[\text{L}] + \alpha_2[\text{L}]^2 + \alpha_3[\text{L}]^3 + \dots + \alpha_n[\text{L}]^n\end{aligned}\quad (5-6)$$

综合上述两种情况,金属离子的总的副反应系数可用 α_M 表示:

$$\alpha_M = \frac{[\text{M}]}{[\text{M}]} \quad (5-7)$$

式中 $[\text{M}]$ 为游离金属离子浓度; $[\text{M}]$ 为 $[\text{M}] + [\text{M}\text{OH}] + [\text{M}(\text{OH})_2] + \dots + [\text{M}(\text{OH})_n] + [\text{M}\text{L}] + [\text{M}\text{L}_2] + \dots + [\text{M}\text{L}_n]$ 。

对含辅助配位剂 L 的溶液,经推导可得

$$\alpha_M = \alpha_{M(\text{L})} + \alpha_{M(\text{OH})} - 1 \quad (5-8)$$

条件稳定常数

由于实际反应中存在诸多副反应,它们对 EDTA 与金属离子的主反应有着不同程度的影响,因此,必须对式(5-2)表示的配合物的稳定常数进行修正,现仅考虑 EDTA 的酸效应的影响,则从式(5-3)可得

$$[Y^{4-}] = \frac{[Y]}{Y(H)} \quad (5-9)$$

将式(5-9)代入式(5-2),则得

$$\frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{K_{MY}}{Y(H)} = K_{MY} \quad (5-10)$$

上式中 K_{MY} 是考虑了酸效应后 EDTA 与金属离子配合物的稳定常数,称为条件稳定常数。即在一定酸度条件下用 EDTA 溶液总浓度表示的稳定常数。它的大小说明溶液的酸度对配合物实际稳定性的影响。pH 越大, $\lg Y(H)$ 值越小,条件稳定常数越大,配位反应越完全,对滴定越有利;反之 pH 降低,条件稳定常数将减小,不利于滴定。

K_{MY} 是条件稳定常数的笼统表示。为了明确表示哪些组分发生了副反应,可将“ ”标在发生副反应的组分的右上方。例如仅是 EDTA 发生副反应,写作 K_{MY} ;若综合考虑 EDTA 的酸效应和金属离子的配位效应,则应同时考虑 $Y(H)$ 和 M ,此时的条件稳定常数应写作 K_{MY} :

$$\frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{K_{MY}}{M Y(H)} = K_{MY} \quad (5-11)$$

条件稳定常数 K_{MY} 是以 EDTA 总浓度和金属离子总浓度表示的稳定常数,其大小说明溶液酸碱度和辅助配位效应对配合物实际稳定程度的影响。采用 K_{MY} 能更正确地判断金属离子和 EDTA 的配位情况。同时,利用式(5-11)可以计算金属离子浓度,但所算得的是 $[M]$ 而不是 $[M]$,需要再通过 M 的校正才能求得 $[M]$ 。

影响配位滴定主反应完全程度的因素很多,但一般情况下若系统中无共存离子干扰、也不存在辅助配位剂时,影响主反应的是 EDTA 的酸效应和金属离子的羟基配位效应;当金属离子不会形成羟基配合物时,影响主反应的因素就是 EDTA 的酸效应。因此,欲使配位滴定反应完全,必须控制适宜的 pH 条件。

配位滴定中适宜 pH 条件的控制

配位滴定中适宜 pH 条件的控制由 EDTA 的酸效应和金属离子的羟基配位效应决定。根据酸效应可确定滴定时允许的最低 pH,根据羟基配位效应可大致估计滴定允许的最高 pH,从而得出滴定的适宜 pH 范围。

滴定时允许的最低 pH 取决于滴定允许的误差和检测终点的准确度。配位滴定的目测终点与化学计量点 pM 的差值 pM 一般为 $\pm(0.2 \sim 0.5)$,即至少为 ± 0.2 。若允许相对误差为 $\pm 0.1\%$,金属离子的分析浓度为 c ,根据终点误差

公式可得

$$\lg cK_{MY} = 6 \quad (5 - 12)$$

通常将式(5 - 12)作为能否用配位滴定法测定单一金属离子的条件。若能满足该条件,则可得到相对误差小于或等于 0.1% 的分析结果。

将式(5 - 10)和式(5 - 12)结合可得

$$\lg c + \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} = 6$$

即

$$\lg \alpha_{Y(H)} = \lg c + \lg K_{MY} - 6 \quad (5 - 13)$$

由式(5 - 13)可算出 $\lg \alpha_{Y(H)}$,再查表 5 - 2,用内插法可求得配位滴定允许的最低 pH(pH_{min})。

例 试计算 EDTA 滴定 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 溶液允许的最低 pH($\lg K_{CaY} = 10.69$)。

解: 已知 $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\lg K_{CaY} = 10.69$

由式(5 - 13)可得 $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg c + \lg K_{CaY} - 6$
 $= \lg 0.01 + 10.69 - 6 = 2.69$

查表 5 - 2,用内插法求得 $pH_{min} > 7.6$ 。

所以,用 EDTA 滴定 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 溶液允许的最低 pH 为 7.6。

由式(5 - 13)可知,不同金属离子由于其 $\lg K_{MY}$ 不同,滴定时允许的最低 pH 也不相同。将金属离子的 $\lg K_{MY}$ 值与最低 pH [或对应的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 与最低 pH] 绘成曲线,称为 EDTA 的酸效应曲线或林邦(Ringbom)曲线,如图 5 - 3 所示。图中金属离子位置所对应的 pH,就是滴定该金属离子 $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所允许的最低 pH。

从图 5 - 3 可以查出单独滴定某种金属离子时允许的最低 pH,例如 FeY^- 配合物很稳定($\lg K_{\text{FeY}^-} = 25.1$),查图 5 - 3 得 $pH > 1$,即可在强酸性溶液中滴定;而 ZnY^{2-} 配合物的稳定性($\lg K_{\text{ZnY}^{2-}} = 16.5$)比 FeY^- 的稍差些,须在弱酸性溶液中($pH = 4.0$)滴定; CaY^{2-} 配合物的稳定性更差一些($\lg K_{\text{CaY}^{2-}} = 10.69$),须在 $pH = 7.6$ 的碱性溶液中滴定。

在满足滴定允许的最低 pH 的条件下,若溶液的 pH 升高,则 $\lg K_{MY}$ 增大,配位反应的完全程度也增大。但若溶液的 pH 太高,对某些金属离子则会促进其形成羟基配合物,致使羟基配位效应增大,最终反而影响滴定的主反应。因此,配位滴定还应考虑不使金属离子发生羟基化反应的 pH 条件,这个允许的最高 pH 通常由金属离子氢氧化物的溶度积常数估计求得。

除了上述从 EDTA 酸效应和羟基配位效应来考虑配位滴定的适宜 pH 范围以外,还需要考虑指示剂的颜色变化对 pH 的要求。滴定时实际应用的 pH 比理论上允许的最低 pH 要大一些,这样,其他非主要影响也考虑在内了。但也应该指出,不同的情况下,矛盾的主要方面不同,如果加入的辅助配位剂的浓度

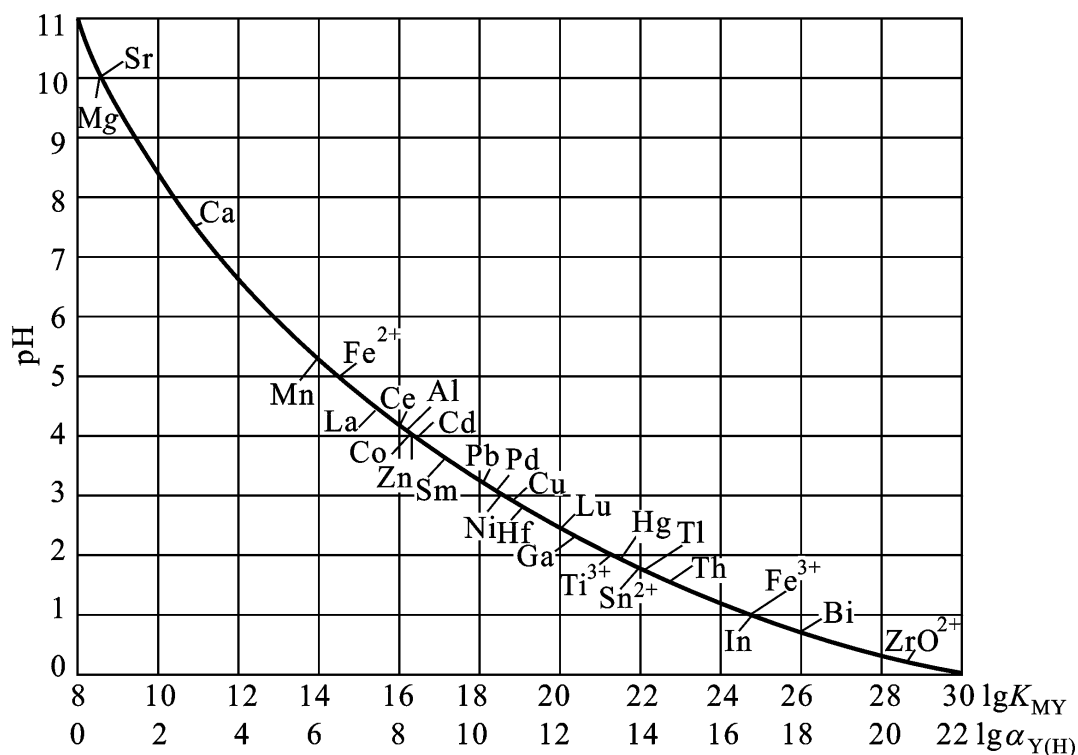


图 5 - 3 EDTA 的酸效应曲线

(金属离子浓度 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 允许测定的相对误差为 $\pm 0.1\%$)

过大, 辅助配位效应就可能变成主要影响; 若加入的辅助配位剂与金属离子形成的配合物比 EDTA 形成的配合物更稳定, 则将掩蔽欲测定的金属离子, 而使滴定无法进行。

从本节讨论中, 可以看出滴定时溶液的酸度多方面地影响滴定反应的进行及终点检测, 因此, 配位滴定中适宜 pH 的选择是本章学习的重点之一, 请读者注意体会。

§ 5 - 4 滴定曲线

配位滴定中, 随着配位剂的不断加入, 被滴定的金属离子 $[M]$ 不断减少, 其变化情况和酸碱滴定类似, 在化学计量点附近 $pM (= -\lg [M])$ 发生突跃。配位滴定过程中 pM 的变化规律可以用 pM 对配位剂 EDTA 的加入量所绘制的滴定曲线来表示。

在计算滴定曲线时, 要用到 K_{MY} , 如上节所述, 在配位滴定中, 除了主反应外, 还有不同的副反应存在, 而后者对 EDTA 与金属离子的配合物 MY 的稳定性又有着较为显著的影响, 因此, 在表征 MY 稳定性时, 应该使用条件稳定常数 K_{MY} 。对于不易水解或不与其他配位剂配位的金属离子 (如 Ca^{2+}), 只需考虑 EDTA 的酸效应, 引入 $\alpha_{Y(H)}$ 对 K_{MY} 进行修正; 对于易水解的金属离子 (如

Al^{3+}), 还应考虑水解效应, 引入 $\gamma_{(\text{H})}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})$ 修正 K_{MY} ; 而对于易水解又易与辅助配位剂配位的金属离子 (如 Zn^{2+} 在氨缓冲溶液中), 则应考虑以 $\gamma_{(\text{H})}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})$ 和 $\text{Zn}(\text{NH}_3)$ 修正 K_{MY} 。然后利用式 (5 - 10) 或 (5 - 11) 即可计算出不同 pH 溶液中, 在滴定的不同阶段被滴定金属离子的浓度, 据此绘制滴定曲线。

图 5 - 4 和图 5 - 5 分别为 EDTA 滴定 Ca^{2+} 和在 NH_3 缓冲溶液中滴定 Ni^{2+} 的滴定曲线。

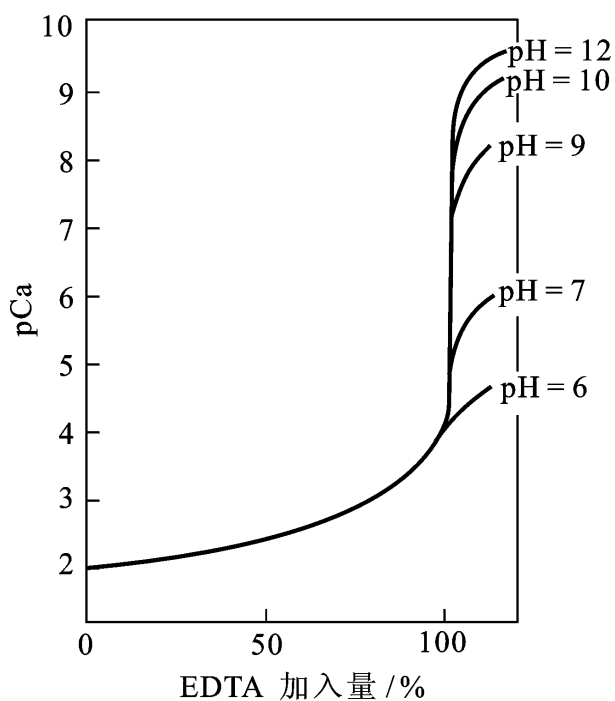


图 5 - 4 $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 的滴定曲线

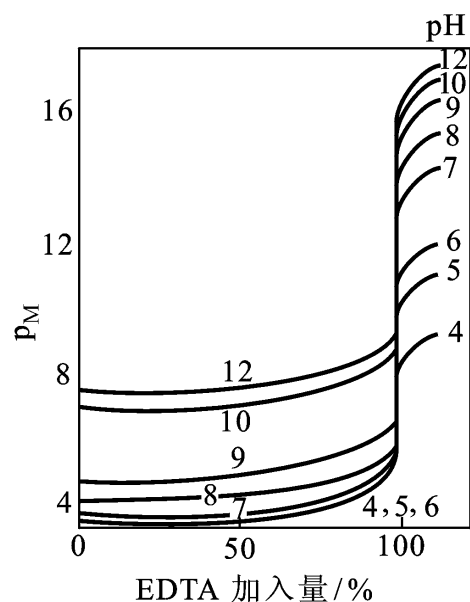


图 5 - 5 EDTA 滴定 $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni^{2+} 溶液的滴定曲线
溶液中 $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

应该指出, 前一章述及的酸碱滴定, 其滴定曲线除说明 pH 在滴定过程中的变化规律外, 还具有选择酸碱指示剂的重要功能; 配位滴定的滴定曲线仅能说明不同 pH 条件下, 金属离子浓度 (pM) 在滴定过程中的变化情况, 而用于选择配位滴定指示剂的实用意义不大, 目前选用的金属指示剂都是通过实验确定的。

§ 5 - 5 金属指示剂及其他指示终点的方法

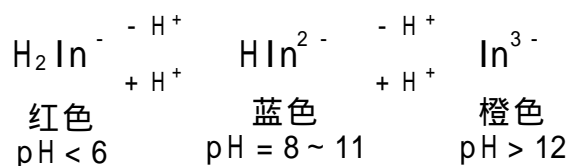
配位滴定与其他滴定一样, 判断滴定终点的方法有多种, 其中最常用的是以金属指示剂判断滴定终点的方法。

金属指示剂的性质和作用原理

金属指示剂是一些有机配位剂,可与金属离子形成有色配合物,其颜色与游离指示剂的颜色不同,因而能指示滴定过程中金属离子浓度的变化情况。现以铬黑 T 为例说明其作用原理。铬黑 T 在 pH 8 ~ 11 时呈蓝色,它与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子形成的配合物呈酒红色。如果用 EDTA 滴定这些金属离子,加入铬黑 T 指示剂,滴定前它与少量金属离子配位成酒红色,绝大部分金属离子处于游离状态。随着 EDTA 的滴入,游离金属离子逐步被配位而形成配合物 M - EDTA。等到游离金属离子几乎完全配位后,继续滴加 EDTA 时,由于 EDTA 与金属离子配合物的条件稳定常数大于铬黑 T 与金属离子配合物 (M - 铬黑 T) 的条件稳定常数,因此 EDTA 夺取 M - 铬黑 T 中的金属离子,将指示剂游离出来,溶液显示游离铬黑 T 的蓝色,指示滴定终点的到达。



应该指出,许多金属指示剂不仅具有配位剂的性质,而且本身常是多元弱酸或多元弱碱,能随溶液 pH 变化而显示不同的颜色。例如铬黑 T,它是一个三元酸,第一级离解极容易,第二级和第三级离解则较难 ($\text{p}K_{a_2} = 6.3$, $\text{p}K_{a_3} = 11.6$),在溶液中存在下列平衡:



铬黑 T 与许多阳离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等形成酒红色的配合物 (M - 铬黑 T)。显然,铬黑 T 在 pH < 6 或 > 12 时,游离指示剂的颜色与 M - 铬黑 T 的颜色没有显著的差别。只有在 pH = 8 ~ 11 时进行滴定,终点由金属离子配合物的酒红色变成游离指示剂的蓝色,颜色变化才显著。因此使用金属指示剂,必须注意选用合适的 pH 范围。

金属指示剂应具备的条件

从以上讨论可知,作为金属指示剂,必须具备下列条件:

(1) 在滴定的 pH 范围内,游离指示剂和指示剂金属离子配合物两者的颜色应有显著的差别,这样才能使终点颜色变化明显。

(2) 指示剂与金属离子形成的有色配合物要有适当的稳定性。指示剂与金属离子配合物的稳定性必须小于 EDTA 与金属离子配合物的稳定性,这样在滴定到达化学计量点时,指示剂才能被 EDTA 置换出来,而显示终点的颜色变化。

但如果指示剂与金属离子所形成的配合物太不稳定,则在化学计量点前指示剂就开始游离出来,使终点变色不敏锐,并使终点提前出现而引入误差。

另一方面,如果指示剂与金属离子形成更稳定的配合物而不能被 EDTA 置换,则虽加入过量 EDTA 也达不到终点,这种现象称为指示剂的封闭。例如铬黑 T 能被 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子封闭。

为了消除封闭现象,可以加入适当的配位剂来掩蔽能封闭指示剂的离子(量多时要分离除去)。有时使用的蒸馏水不合要求,其中含有微量重金属离子,也能引起指示剂封闭,所以配位滴定要求蒸馏水有一定的质量指标。

(3) 指示剂与金属离子形成的配合物应易溶于水,如果生成胶体溶液或沉淀,在滴定时指示剂与 EDTA 的置换作用将因进行缓慢而使终点拖长,这种现象称为指示剂的僵化。例如用 PAN 作指示剂,在温度较低时,易发生僵化。

为了避免指示剂的僵化,可以加入有机溶剂或将溶液加热,以增大有关物质的溶解度。加热还可加快反应速率。在可能发生僵化时,接近终点时更要缓慢滴定,剧烈振摇。

金属指示剂多数是具有若干双键的有色有机化合物,易受日光、氧化剂、空气等作用而分解,有些在水溶液中不稳定,有些日久会变质。为了避免指示剂变质,有些指示剂可以用中性盐(如 NaCl 固体等)稀释后配成固体指示剂使用,有时可在指示剂溶液中加入可以防止指示剂变质的试剂,如在铬黑 T 溶液中加入三乙醇胺等。一般指示剂都不宜久放,最好是用时新配。

常用的金属指示剂

一些常用金属指示剂的主要使用情况列于表 5 - 3。

表 5 - 3 常见的金属指示剂

指示剂	适用的 pH 范围	颜色变化		直接滴定的离子	配制	注意事项
		In	MIn			
铬黑 T (eriochrome black T) 简称 BT 或 EBT	8 ~ 10	蓝	红	pH = 10, Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、稀土元素离子	1 : 100 NaCl (固体)	Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子封闭 EBT
酸性铬蓝 K (acid chrome blue K)	8 ~ 13	蓝	红	pH = 10, Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} pH = 13, Ca^{2+}	1 : 100 NaCl (固体)	

续表

指示剂	适用的 pH 范围	颜色变化		直接滴定的离子	配制	注意事项
		In	MIn			
二甲酚橙 (xylenol orange) 简称 XO	< 6	亮黄	红	pH < 1, ZrO ²⁺ pH = 1 ~ 3.5, Bi ³⁺ 、Th ⁴⁺ pH = 5 ~ 6, Ti ³⁺ 、Zn ²⁺ 、 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Hg ²⁺ 、 稀土元素离子	5 g·L ⁻¹ 水溶液	Fe ³⁺ 、Al ³⁺ 、 Ni ²⁺ 、Ti 等 离子封闭 XO
磺基水杨酸 (sulfo_ salicylic acid) 简称 ssal	1.5 ~ 2.5	无色	紫红	pH = 1.5 ~ 2.5, Fe ³⁺	50 g·L ⁻¹ 水溶液	ssal 本身无 色, FeY ⁻ 呈 黄色
钙指示剂 (calcon_ carboxylic acid) 简称 NN	12 ~ 13	蓝	红	pH = 12 ~ 13, Ca ²⁺	1 ~ 100 NaCl (固体)	Ti、Fe ³⁺ 、 Al ³⁺ 、Cu ²⁺ 、 Ni ²⁺ 、Co ²⁺ Mn ²⁺ 等离子 封闭 NN
PAN [1 - (2 - pyri- dylazo) - 2 - naphthol]	2 ~ 12	黄	紫红	pH = 2 ~ 3, Th ⁴⁺ 、Bi ³⁺ pH = 4 ~ 5, Cu ²⁺ 、Ni ²⁺ 、 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Zn ²⁺ 、 Mn ²⁺ 、Fe ²⁺	1 g·L ⁻¹ 乙 醇溶液	MIn 在水中 溶解度很小, 为防止 PAN 僵化, 滴定时须加 热

除表 5 - 3 中所列指示剂外, 还有一种 Cu - PAN 指示剂, 它是 CuY 与少量 PAN 的混合溶液。用此指示剂可以滴定许多金属离子, 包括一些与 PAN 配位不够稳定或不显色的离子。将此指示剂加到含有被测金属离子 M 的试液中时, 发生如下置换反应:



溶液呈现紫红色。用 EDTA 滴定时, EDTA 先与游离的金属离子 M 配位, 当加入的 EDTA 定量配位 M 后, EDTA 将夺取 Cu - PAN 中的 Cu²⁺, 而使 PAN 游离出来:



溶液由紫红变为 CuY 及 PAN 混合而成的绿色,即到达终点。因滴定前加入的 CuY 与最后生成的 CuY 是相等的,故加入的 CuY 不影响测定结果。

Cu - PAN 指示剂可在很宽的 pH 范围(pH = 2 ~ 12)内使用。该指示剂能被 Ni^{2+} 封闭。此外,使用此指示剂时不可同时加入能与 Cu^{2+} 生成更稳定配合物的其他掩蔽剂。

其他指示终点的方法

利用指示剂确定终点的方法简便、快速。但是对于有色或混浊溶液,或指示剂不够灵敏时,采用仪器方法确定终点往往可以得到比较满意的结果。采用自动滴定管及适当仪器指示终点可使滴定过程自动化或半自动化。用仪器指示配位滴定终点的方法很多,其中比较常用的是光度滴定法和电位滴定法。

光度滴定法 这种方法是用分光光度计指示配位滴定过程中反应物或产物的颜色强度的变化。某些有色金属离子(如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等)与 EDTA 生成的配合物呈现的颜色比金属离子的颜色更深,选择适当的波长可以测量滴定过程中溶液吸光度的变化。例如,铜的水合离子颜色较浅,而 Cu - EDTA 配合物呈深蓝绿色,在波长 650 nm 处有强烈的光吸收。在 pH = 5 以 EDTA 滴定铜时,逐渐生成的 Cu - EDTA 配合物,使吸光度随之增加,至反应完毕,吸光度不再起变化。以所用 EDTA 溶液的体积为横坐标,以吸光度 A 为纵坐标,得到的滴定曲线如图 5 - 6 所示。

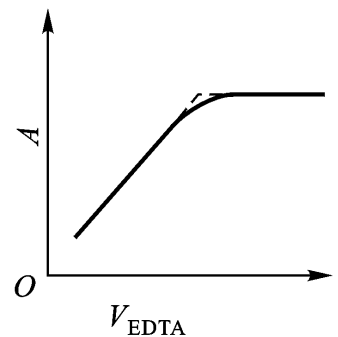


图 5 - 6 Cu - EDTA 的光度滴定曲线

EDTA 和一些 M - EDTA 配合物,在紫外光区有特征吸收的,也可以进行光度滴定。例如镁的测定,在 pH = 10 的氨缓冲溶液中和波长为 222 nm 处,利用游离 EDTA 的吸光度比 Mg - EDTA 配合物及游离 Mg^{2+} 的吸光度更大的特性进行光度滴定,终点后吸光度逐渐增大,大于滴定曲线上以切线法求出终点。

电位滴定法 这种方法是根据汞或银指示电极的电位变化或用离子选择电极指示滴定过程中金属离子浓度的变化。仍以铜的滴定为例,在含铜试液中,加入几滴 Hg - EDTA 溶液,在 pH = 5 时,插入汞指示电极和甘汞参比电极,连接电位计,每次滴加 EDTA 溶液后搅拌片刻,平衡后记录电位读数。以所消耗 EDTA 的体积为横坐标,电位为纵坐标,绘制滴定曲线(图 5 - 7),求出滴定终点(具体做法参阅第八章电位分析法)。

当有能与汞生成配合物的物质存在时,不能应用此法,因此,用汞电极的电位法确定终点只适宜于测定不太复杂的试样。

也可用银电极浸入有少量 Ag - EDTA 的溶液中作为配位滴定的指示电极,因受 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ 影响,故滴定应在硼酸盐缓冲溶液中进行。凡是 $K_{\text{M} - \text{EDTA}} > K_{\text{Ag} - \text{EDTA}}$ 的金属离子,可以

关于吸光度,详见第九章吸光光度法。

关于指示电极的工作原理,详见第八章电位分析法。

考虑用此法测定。

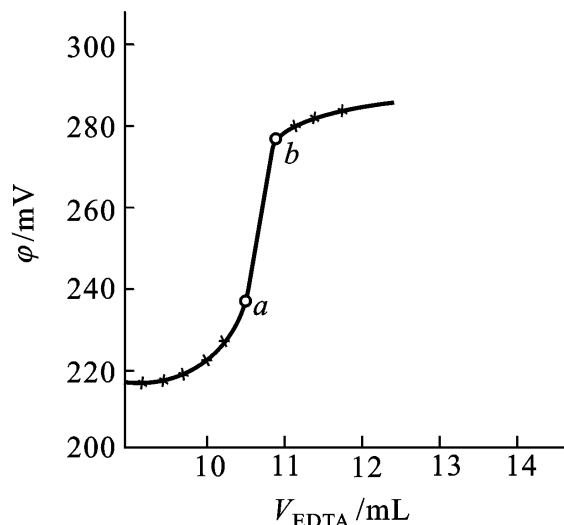


图 5 - 7 利用汞指示电极, 在 $\text{pH} = 5$ 使用 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 10 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜溶液的滴定曲线

§ 5 - 6 混合离子的分别滴定

由于 EDTA 能和许多金属离子形成稳定的配合物, 实际的分析对象又常常比较复杂, 在被滴定溶液中可能存在多种金属离子, 在滴定时很可能相互干扰, 因此, 在混合离子中如何滴定某一种离子或分别滴定某几种离子是配位滴定中要解决的重要问题。

用控制溶液酸度的方法进行分别滴定

前已述及, 当滴定单独一种金属离子时, 只要满足 $\lg c_M K_{MY} \geq 6$ 的条件, 就可以准确地进行滴定, 相对误差 $\pm 0.1\%$ 。但当溶液中有两种或两种以上的金属离子共存时, 情况就比较复杂。若溶液中含有金属离子 M 和 N, 它们均可与 EDTA 形成配合物, 此时欲测定 M 的含量, 共存的 N 是否对 M 的测定产生干扰, 则需考虑干扰离子 N 的副反应, 此副反应系数为 $\alpha_{Y(N)}$ 。当 $K_{MY} > K_{NY}$, 且 $\alpha_{Y(N)} c_M > \alpha_{Y(M)} c_N$ 情况下, 可推导出下式:

$$\lg c_M K_{MY} = \lg K_{MY} - \lg K_{NY} + \lg \frac{c_M}{c_N} \quad (5 - 14)$$

即两种金属离子配合物的稳定常数差值 $\lg K$ 越大, 被测离子浓度 c_M 越大, 干

扰离子浓度 c_N 越小,则在 N 存在下准确滴定 M 的可能性就越大。至于 $\lg K$ 应满足怎样的数值,才能进行分别滴定,需根据所要求的测定准确度、浓度比 $\frac{c_M}{c_N}$ 及在终点和化学计量点之间 pM 的差值 ΔpM 等因素来决定。对于有干扰离子存在时的配位滴定,一般允许有 $\pm 0.5\%$ 的相对误差,当用指示剂检测终点 $pM = 0.3$,由误差图查得需 $\lg c_M K_{MY} = 5$ 。当 $c_M = c_N$ 时,则

$$\lg K = 5 \quad (5 - 15)$$

故一般常以 $\lg K = 5$ 作为判断能否利用控制酸度进行分别滴定的条件。

例如若需考虑当溶液中 Bi^{3+} , Pb^{2+} 浓度皆为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 有无可能?查表 5 - 1 可知, $\lg K_{BiY} = 27.94$, $\lg K_{PbY} = 18.04$, 则 $\lg K = 27.94 - 18.04 = 9.9$, 符合式(5 - 15)的要求。故可以选择滴定 Bi^{3+} 而 Pb^{2+} 不干扰。由酸效应曲线可查得滴定 Bi^{3+} 的最低 pH 约为 0.7, 但滴定时 pH 也不能太大,在 pH = 2 时, Bi^{3+} 将开始水解析出沉淀。因此滴定 Bi^{3+} 的适宜 pH 范围为 0.7 ~ 2。通常选取 pH = 1 时进行滴定,以保证滴定时不会析出铋的水解产物, Pb^{2+} 也不会干扰 Bi^{3+} 与 EDTA 的反应。

当溶液中有两种以上金属离子共存时,能否分别滴定应首先判断各组分在测定时有无相互干扰,若 $\lg K$ 足够大,则相互无干扰,这时可通过控制酸度依次测出各组分的含量。

具体步骤为:

(1) 比较混合物中各组分离子与 EDTA 形成配合物的稳定常数大小,得出首先被滴定的应是 K_{MY} 最大的那种离子;

(2) 用式(5 - 15)判断 K_{MY} 最大的金属离子和与其相邻的另一金属离子之间有无干扰;

(3) 若无干扰,则可通过计算确定 K_{MY} 最大的金属离子测定的 pH 范围,选择指示剂,按照与单组分测定相同的方式进行测定,其他离子的测定依此类推;

(4) 若有干扰,则不能直接测定,需采取掩蔽、解蔽或分离的方式去除干扰后再测定。

例 溶液中含有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 假定它们的浓度皆为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 能否借控制溶液酸度分别滴定 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 。

已知 $\lg K_{FeY} = 25.1$, $\lg K_{AlY} = 16.3$, $\lg K_{CaY} = 10.69$, $\lg K_{MgY} = 8.69$ 。

解: 比较已知的 K_{MY} 数值可知, K_{FeY} 最大, K_{AlY} 次之, 所以滴定 Fe^{3+} 时, 最可能发生干扰的是 Al^{3+} 。

$$\lg K = \lg K_{\text{FeY}} - \lg K_{\text{AlY}} = 25.1 - 16.3 = 8.8 > 5$$

根据式(5-15)可知滴定 Fe^{3+} 时,共存的 Al^{3+} 没有干扰。

从图 5-3 查得测 Fe^{3+} 的 pH_{min} 约为 1,考虑到 Fe^{3+} 的水解效应,需 $\text{pH} < 2.2$,因此测 Fe^{3+} 的 pH 范围应在 $1 \sim 2.2$ 。据此可选择磺基水杨酸作指示剂,在 $\text{pH} = 1.5 \sim 2.0$ 范围内,它与 Fe^{3+} 形成的配合物呈现红色。若控制在这 pH 范围,用 EDTA 直接滴定 Fe^{3+} ,终点由红色变亮黄色。 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 不干扰。滴定 Fe^{3+} 后的溶液,继续滴定 Al^{3+} ,此时,应考虑 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是否会干扰 Al^{3+} 的测定,由于

$$\lg K = \lg K_{\text{AlY}} - \lg K_{\text{CaY}} = 16.3 - 10.69 = 5.61 > 5$$

故 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 不会造成干扰。

测定 Al^{3+} 时,先调节 pH 为 3,加入过量的 EDTA,煮沸,使大部分 Al^{3+} 与 EDTA 配位,再加六亚甲基四胺缓冲溶液,控制 pH 约为 $4 \sim 6$,使 Al^{3+} 与 EDTA 配位完全,然后用 PAN 作指示剂,用 Cu^{2+} 标准溶液回滴过量的 EDTA,即可测出 Al^{3+} 的含量。

控制溶液的 pH 范围是在混合离子溶液中进行选择性滴定的途径之一,滴定的 pH 是综合了滴定适宜的 pH 、指示剂的变色,同时考虑共存离子的存在等情况后确定的,而且实际滴定时选取的 pH 范围一般比上述求得的适宜 pH 范围更狭窄一些。通过控制溶液酸度对混合离子溶液进行分别滴定,是本章学习的另一重点,因此请读者仔细体会上述原则。

用掩蔽和解蔽的方法进行分别滴定

若被测金属离子的配合物与干扰离子的配合物的稳定常数相差不大 ($\lg K$ 小),就不能用控制酸度的方法进行分别滴定,此时可利用掩蔽剂 (masking agent) 来降低干扰离子的浓度以消除干扰。但须注意干扰离子存在的量不能太大,否则得不到满意的结果。

掩蔽 (masking) 方法按所用反应类型不同,可分为配位掩蔽法、沉淀掩蔽法和氧化还原掩蔽法等,其中用得最多的是配位掩蔽法。

配位掩蔽法 这种方法是基于干扰离子与掩蔽剂形成稳定配合物的反应。例如,GB 3286.1—1998 规定石灰石、白云石中 CaO 与 MgO 的含量测定,即以三乙醇胺掩蔽试样中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Mn^{2+} ,使之生成更稳定的配合物,消除干扰。取一份试液在 $\text{pH} > 12$ 时,以 EDTA 滴定 CaO 的含量,用钙指示剂指示终点;另取一份试液在 $\text{pH} = 10$ 时,以 EDTA 滴定 CaO 和 MgO 的总量,用 KB 指示剂 确定终点。

又如,在 Al^{3+} 与 Zn^{2+} 两种离子共存时,可用 NH_4F 掩蔽 Al^{3+} ,使其生成稳

KB 指示剂是酸性铬蓝 K 和萘酚氯 B 以一定比例混合配制而成的指示剂,其终点敏锐性比单纯的酸性铬蓝 K 高。

定的 AlF_6^{3-} 离子;在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 时,用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 。

常见的配位掩蔽剂见表 5 - 4。使用掩蔽剂时需注意下列几点:

表 5 - 4 一些常见的掩蔽剂

名称	pH 范围	被掩蔽离子	备注
氰化钾	> 8	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Tl^+ 及铂系元素	
氟化铵	4 ~ 6	Al^{3+} , Ti , Sn , Zn^{2+} , W 等	NH ₄ F 比 NaF 好, 加入后溶液 pH 变化不大
	10	Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 及稀土元素	
邻二氮杂菲	5 ~ 6	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}	
三乙醇胺 (TEA)	10	Al^{3+} , Sn , Ti , Fe^{3+}	与 KCN 并用, 可提高掩蔽效果
	11 ~ 12	Fe^{3+} , Al^{3+} 及少量 Mn^{2+}	
二巯基丙醇	10	Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , As^{3+} , Sn 及少量 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}	
硫脲	弱酸性	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+	
铜试剂 (DDTC)	10	能与 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} 生成沉淀, 其中 Cu - DDTC 为褐色, Bi - DDTC 为黄色, 故其存在量应分别小于 2 mg 和 10 mg	
酒石酸	1.5 ~ 2	Sb^{3+} , Sn	在抗坏血酸存在下
	5.5	Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn , Ca^{2+}	
	6 ~ 7.5	Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mo^{4+}	
	10	Al^{3+} , Sn , Fe^{3+}	

(1) 干扰离子与掩蔽剂形成的配合物应远比与 EDTA 形成的配合物稳定。而且形成的配合物应为无色或浅色的, 不影响终点的判断。

(2) 掩蔽剂不与待测离子配位, 即使形成配合物, 其稳定性也应远小于待测离子与 EDTA 配合物的稳定性。

(3) 使用掩蔽剂时应注意适用的 pH 范围, 如上例在 $\text{pH} = 8 \sim 10$ 时测定 Zn^{2+} , 用铬黑 T 作指示剂, 则用 NH_4F 就可掩蔽 Al^{3+} 。但是在测定含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量时, 于 $\text{pH} = 10$ 滴定, 因为 F^- 与被测物 Ca^{2+} 要生成 CaF_2 沉淀, 所以就不能用氟化物来掩蔽 Al^{3+} 。此外, 适用掩蔽剂还要注意它的性质和加入时的 pH 条件。例如: KCN 是剧毒物, 只允许在碱性溶液中使用; 若将它加入酸性溶液中, 则产生剧毒的 HCN 呈气体逸出, 对环境与

人有严重危害;滴定后的溶液也应注意处理,以免造成污染。掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等的三乙醇胺,必须在酸性溶液中加入,然后再碱化,否则 Fe^{3+} 将生成氢氧化物沉淀而不能进行配位掩蔽。

沉淀掩蔽法 此法系加入选择性沉淀剂作掩蔽剂,使干扰离子形成沉淀以降低其浓度。

例如,欲测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子,由于 $\lg K_{\text{CaY}} = 10.7$, $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$, $\lg K < 5$, 故不能利用控制酸度进行分别滴定。这时可根据钙、镁的氢氧化物溶解度的差异,加入 NaOH 溶液,使 $\text{pH} > 12$, 则 Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,用钙指示剂可以指示 EDTA 滴定钙的终点。

用于沉淀掩蔽法的沉淀反应必须具备下列条件:

- (1) 生成的沉淀物溶解度要小,使反应完全;
- (2) 生成的沉淀物应是无色或浅色致密的,最好是晶形沉淀,其吸附能力很弱。

实际应用时,较难完全满足上述条件,故沉淀掩蔽法应用不广。常用的沉淀掩蔽剂见表 5 - 5。

表 5 - 5 配位滴定中常用的沉淀掩蔽剂

名称	被掩蔽的离子	待测定的离子	pH 范围	指示剂
NH_4F	Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ti , Al^{3+} 及稀 土	Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} (有还原剂存在下)	10	铬黑 T
		Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	10	紫脲酸铵
K_2CrO_4	Ba^{2+}	Sr^{2+}	10	Mg - EDTA 铬黑 T
Na_2S 或 铜试剂	Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} 等	Mg^{2+} , Ca^{2+}	10	铬黑 T
H_2SO_4	Pb^{2+}	Bi^{3+}	1	二甲酚橙
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	微量 Zn^{2+}	Pb^{2+}	5 ~ 6	二甲酚橙

氧化还原掩蔽法 此法系利用氧化还原反应,变更干扰离子价态,以消除其干扰。例如,用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 等离子时,溶液中如果存在 Fe^{3+} , 将有干扰。由于 Fe^{2+} - EDTA 配合物的稳定常数比 Fe^{3+} - EDTA 的小得多 ($\lg K_{\text{FeY}^-} = 25.1$, $\lg K_{\text{FeY}^{2-}} = 14.33$), 因此可加入抗坏血酸或羟胺等,将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 消除干扰。

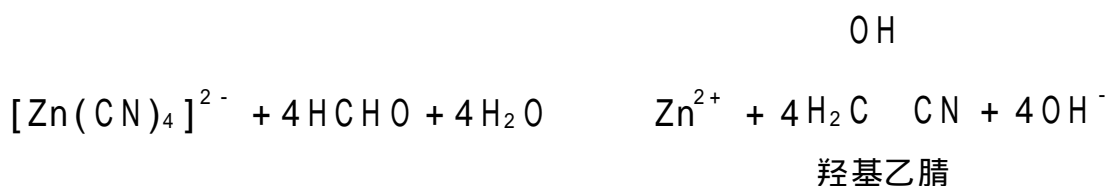
用含 Na_2CO_3 的 FeSO_4 溶液处理,使 CN^- 转化为稳定的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。

常用的还原剂有抗坏血酸、羟胺、联胺、硫脲、半胱氨酸等,其中有些还原剂同时又是配位剂。

有时,有些干扰离子的高价态与 EDTA 的配合物的稳定常数比低价态与 EDTA 的配合物的小,则可以预先将低价干扰离子(如 Cr^{3+} 、 V^{2+} 等离子)氧化成高价酸根(如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 VO_3^- 等)来消除干扰。

解蔽方法 将一些离子掩蔽,对某种离子进行滴定后,使用另一种试剂破坏掩蔽所产生配合物,使被掩蔽的离子重新释放出来,这种作用称为解蔽 (de-masking),所用的试剂称为解蔽剂。

例如,铜合金中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 三种离子共存,欲测定其中 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} ,用氨水中和试液,加 KCN,以掩蔽 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ,在 $\text{pH} = 10$ 时,用铬黑 T 作指示剂,用 EDTA 滴定 Pb^{2+} 。滴定后的溶液,加入甲醛或三氯乙醛作解蔽剂,破坏 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子:



释放出的 Zn^{2+} ,再用 EDTA 继续滴定。 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 配离子比较稳定,不易被醛类解蔽。但也要注意甲醛应分次滴加,用量也不宜过多。如甲醛过多,温度较高,可能使 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 配离子部分破坏而影响锌的测定结果。

预先分离

当用控制溶液酸度进行分别滴定或用掩蔽干扰离子的方法都有困难的时候,可采用分离的方法。

分离的方法有很多种,现仅简要叙述有关配位滴定中必须进行分离的一些情况。例如钴、镍混合液中测定 Co^{2+} 及 Ni^{2+} ,必须先进行离子交换分离。又如,磷矿石中一般含 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 及 F^- 等离子,其中 F^- 的干扰最为严重,它能与 Al^{3+} 生成很稳定的配合物,在酸度低时 F^- 又能与 Ca^{2+} 生成 CaF_2 沉淀,因此在配位滴定中,必须首先加酸,加热,使 F^- 生成 HF 挥发逸去。如果测定中必须进行沉淀分离时,为了避免待测离子的损失,决不允许先沉淀分离大量的干扰离子后,再测定少量离子,此外,还应尽可能选用能同时沉淀多种干扰离子的试剂来进行分离,以简化分离步骤。

用其他配位剂滴定

除 EDTA 外,其他氨羧类配位剂与金属离子形成配合物的稳定性也各有特点,可以选择不同配位剂进行滴定,以提高滴定的选择性。

EDTA 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 形成的配合物的稳定性相差不多 ($\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$, $\lg K_{\text{CaY}} = 10.7$); 而 EGTA 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 形成的配合物的稳定性相差较大 ($\lg K_{\text{Mg-EGTA}} = 5.2$, $\lg K_{\text{Ca-EGTA}} = 11.0$), 故可以在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 共存时, 用 EGTA 直接滴定 Ca^{2+} 。

EDTP 与 Cu^{2+} 的配合物较稳定, 而与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 及 Mg^{2+} 等离子的配合物稳定性就差很多。所以可在 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 及 Mg^{2+} 存在下用 EDTP 直接滴定 Cu^{2+} 。

CyDTA 滴定 Al^{3+} 的速率较快, 且可在室温下进行滴定, 故可作测定 Al^{3+} 的滴定剂。

§ 5 - 7 配位滴定的方式和应用

在配位滴定中, 采用不同的滴定方式不仅可以扩大配位滴定的应用范围, 而且可以提高配位滴定的选择性。

直接滴定 这种方法是用 EDTA 标准溶液直接滴定待测离子。操作简单, 一般情况下引入的误差也较少, 故在可能的范围内应尽可能采用直接滴定法。

在适宜的条件下, 大多数金属离子都可以采用 EDTA 直接滴定。例如:

pH = 1, 滴定 Bi^{3+} ;

pH = 1.5 ~ 2.5, 滴定 Fe^{3+} ;

pH = 2.5 ~ 3.5, 滴定 Th^{4+} ;

pH = 5 ~ 6, 滴定 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 及稀土;

pH = 9 ~ 10, 滴定 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 和稀土;

pH = 10, 滴定 Mg^{2+} ;

pH = 12 ~ 13, 滴定 Ca^{2+} 。

但在下列情况下, 不宜采用直接滴定法。

(1) 待测离子(如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等)与 EDTA 配位速率很慢, 本身又易水解或封闭指示剂。

(2) 待测离子(如 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等)虽能与 EDTA 形成稳定的配合物, 但缺少变色敏锐的指示剂。

(3) 待测离子(如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等)不与 EDTA 形成配合物, 或待测离子(如 Na^+ 等)与 EDTA 形成的配合物不稳定。

这些情况下需采用其他滴定方式。

返滴定 上述(1)和(2)两种情况可采用返滴定法。这种方法是在试液中

先加入已知过量的 EDTA 标准溶液,使待测离子与 EDTA 完全配位,再用其他金属离子的标准溶液滴定过量的 EDTA,从而求得被测物质的含量。

例如:在 Al^{3+} 的滴定中, Al^{3+} 与 EDTA 的反应速率缓慢, Al^{3+} 对二甲酚橙等指示剂有封闭作用,而且 Al^{3+} 易水解生成多核羟基配合物,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,因而配位比不恒定。为此,可先加入已知过量的 EDTA 标准溶液,在 pH 3.5(防止 Al^{3+} 的水解)时,煮沸溶液。使 Al^{3+} 与 EDTA 配位完全。然后调节溶液 pH 至 5~6(此时 Al^{3+} 稳定,也不会重新水解析出多核配合物),以二甲酚橙为指示剂,可用 Zn^{2+} 或 Pb^{2+} 标准溶液返滴定过量的 EDTA 以测得铝的含量。

又如,测定 Ba^{2+} 时没有变色敏锐的指示剂,可加入过量 EDTA 溶液,与 Ba^{2+} 配位后,用铬黑 T 作指示剂,再用 Mg^{2+} 标准溶液返滴定过量的 EDTA。

值得注意的是,作为返滴定的金属离子,它与 EDTA 配合物的稳定性要适当。既要有足够的稳定性以保证滴定的准确度,一般又不宜比待测离子与 EDTA 的配合物更为稳定,否则在返滴定的过程中,它可能将被测离子从已生成的配合物中置换出来,造成测定误差。一般在 pH = 4~6 时, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 是良好的返滴定剂,在 pH = 10 时,宜选 Mg^{2+} 作返滴定剂。

置换滴定 上述(1)和(2)两种情况,除了采用返滴定法外,还可采用置换滴定法。此法是利用置换反应,置换出相应数量的金属离子或 EDTA,然后用 EDTA 或金属离子标准溶液滴定被置换出的离子或 EDTA。

(1) 置换出金属离子:若被测离子 M 与 EDTA 反应不完全或所形成的配合物不够稳定,可用 M 置换出另一配合物(NL)中的 N,然后用 EDTA 滴定 N,即可间接求得 M 的含量。



例如 Ag^+ 与 EDTA 的配合物不稳定($\lg K_{\text{AgY}} = 7.32$),不能用 EDTA 直接滴定,但可使 Ag^+ 与 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 反应,则 Ni^{2+} 被置换出来:



在 pH = 10 的氨性溶液中,以紫脲酸胺作指示剂,用 EDTA 滴定被置换出来的 Ni^{2+} ,即可间接求得银的含量。

(2) 置换出 EDTA:以 EDTA 与被测离子 M 及干扰离子全部配位,加入对被测离子 M 选择性高的配位剂 L,使生成 ML,并释放出 EDTA:



待反应完全后,用另一金属离子标准溶液滴定释放出来的 EDTA,即可求得 M

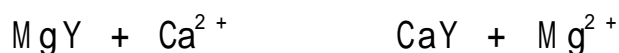
的含量。

例如,铜及铜合金中的 Al (GB 5121.4—1996) 和水处理剂 AlCl_3 (GB 15892—1995) 测定都是在试液中加入过量的 EDTA, 使与 Al 配位完全, 用 Zn^{2+} 溶液去除过量的 EDTA, 然后加 NaF 或 KF, 置换出与 Al 配位的 EDTA, 再以 Zn^{2+} 标准溶液滴定之。

又如, 测定锡合金中的 Sn 时, 也是采用类似的方式, 于试液中加入过量的 EDTA, 将可能存在的如 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 等与 Sn 一起发生配位反应。用 Zn^{2+} 标准溶液除去过量的 EDTA。加入 NH_4F , 使与 SnY 中的 Sn 发生配位反应, 并将 EDTA 释放置换出来, 再用 Zn^{2+} 标准溶液滴定释放出的 EDTA, 即可求得 Sn 的含量。

置换滴定法是提高配位滴定选择性的途径之一, 同时也扩大了配位滴定的应用范围。

再如, 铬黑 T 与 Ca^{2+} 显色的灵敏度较差, 但与 Mg^{2+} 显色却很灵敏, 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, 由于 $\lg K_{\text{CaY}} = 10.69$, $\lg K_{\text{MgY}} = 8.69$, 此时发生下列置换反应:



置换出来的 Mg^{2+} 与铬黑 T 的配合物显很深的红色。滴定时, EDTA 先与 Ca^{2+} 配位(请读者思考一下, 为什么?), 到滴定终点时, EDTA 夺取 Mg-铬黑 T 配合物中的 Mg^{2+} , 游离出蓝色的指示剂, 颜色变化很明显。此处, 滴定前加入的少量 MgY 与最后生成的 MgY 的量相等, 故加入的 MgY 不影响测定结果。这是通过置换滴定, 提高指示剂指示终点敏锐性的例子。

用 CuY - PAN 作指示剂时, 也是利用置换滴定法的原理。

间接滴定 对于不能形成配合物或者形成的配合物不稳定的情况可采用间接滴定。此法是加入过量的、能与 EDTA 形成稳定配合物的金属离子作沉淀剂, 以沉淀待测离子, 过量沉淀剂用 EDTA 滴定。或将沉淀分离、溶解后, 再用 EDTA 滴定其中的金属离子。例如测定 PO_4^{3-} , 可加一定量过量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 使之生成 BiPO_4 沉淀, 再用 EDTA 滴定剩余的 Bi^{3+} 。又如测定 Na^+ 时, 将 Na^+ 沉淀为醋酸铀酰锌钠 $\text{NaOAc} \cdot \text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{OAc})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分离沉淀, 溶解后, 用 EDTA 滴定 Zn^{2+} , 从而求得 Na^+ 含量。

间接滴定方式操作较繁, 当然, 引入误差的机会也增多, 不是一种很好的分析测定的方法。

思 考 题

1. EDTA 与金属离子的配合物有哪些特点?

2. 配合物的稳定常数与条件稳定常数有什么不同?为什么要引用条件稳定常数?
3. 在配位滴定中控制适当的酸度有什么重要意义?实际应用时应如何全面考虑选择滴定时的 pH?
4. 金属指示剂的作用原理如何?它应该具备哪些条件?
5. 为什么使用金属指示剂时要限定适宜的 pH?为什么同一种指示剂用于不同金属离子滴定时,适宜的 pH 条件不一定相同?
6. 什么是金属指示剂的封闭和僵化?如何避免?
7. 两种金属离子 M 和 N 共存时,什么条件下才可用控制酸度的方法进行分别滴定?
8. 掩蔽的方法有哪些?各运用于什么场合?为防止干扰,是否在任何情况下都能使用掩蔽方法?
9. 用 EDTA 滴定含有少量 Fe^{3+} 的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 试液时,用三乙醇胺、KCN 都可以掩蔽 Fe^{3+} ,抗坏血酸则不能掩蔽;在滴定有少量 Fe^{3+} 存在的 Bi^{3+} 时,恰恰相反,即抗坏血酸可以掩蔽 Fe^{3+} ,而三乙醇胺、KCN 则不能掩蔽。请说明理由。
10. 如何利用掩蔽和解蔽作用来测定 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 混合溶液中各组分的含量?
11. 配位滴定中,在什么情况下不能采用直接滴定方式?试举例说明之。
12. 欲测定含 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 试液中的 Pb^{2+} 含量,共存的二种离子是否有干扰?应如何测定 Pb^{2+} 含量?试拟出简要方案。
13. 若配制 EDTA 溶液时所用的水中含有 Ca^{2+} ,则下列情况对测定结果有何影响?
 - (1) 以 CaCO_3 为基准物质标定 EDTA 溶液,用所得 EDTA 标准溶液滴定试液中的 Zn^{2+} ,以二甲酚橙为指示剂;
 - (2) 以金属锌为基准物质,二甲酚橙为指示剂标定 EDTA 溶液。用所得 EDTA 标准溶液滴定试液中 Ca^{2+} 的含量;
 - (3) 以金属锌为基准物质,铬黑 T 为指示剂标定 EDTA 溶液。用所得 EDTA 标准溶液滴定试液中 Ca^{2+} 的含量。
14. 用返滴定法测定 Al^{3+} 含量时,首先在 pH 3 左右加入过量 EDTA 并加热,使 Al^{3+} 配位。试说明选择此 pH 的理由。
15. 今欲不经分离用配位滴定法测定下列混合溶液中各组分的含量,试设计简要方案(包括滴定剂、酸度、指示剂,所需其他试剂以及滴定方式)。
 - (1) Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 混合液中两者含量的测定;
 - (2) 含有 Fe^{3+} 的试液中测定 Bi^{3+} ;
 - (3) Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 混合液中各含量的测定;
 - (4) 水泥中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的分别测定。

习 题

1. 计算 pH = 5.0 时 EDTA 的酸效应系数 $\gamma_{(H)}$ 。若此时 EDTA 各种存在形式的总浓度为 $0.0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,则 $[\text{Y}^{4-}]$ 为多少?
2. pH = 5 时,锌和 EDTA 配合物的条件稳定常数是多少?假设 Zn^{2+} 和 EDTA 的浓度皆为 $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (不考虑羟基配位等副反应)。pH = 5 时,能否用 EDTA 标准溶液滴定 Zn^{2+} ?

答: $K_{ZnY} = 10^{10.05}$

3. 假设 Mg^{2+} 和 EDTA 的浓度皆为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $\text{pH} = 6$ 时, 镁与 EDTA 配合物的条件稳定常数是多少(不考虑羟基配位等副反应)? 并说明在此 pH 条件下能否用 EDTA 标准溶液滴定 Mg^{2+} 。如不能滴定, 求其允许的最小 pH 。

4. 试求以 EDTA 滴定浓度各为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶液时所允许的最小 pH 。

5. 计算用 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定同浓度的 Cu^{2+} 离子溶液时的适宜酸度范围。

答: 2.9 ~ 5.1

6. 称取 0.1005 g 纯 $CaCO_3$, 溶解后, 用容量瓶配成 100 mL 溶液。吸取 25 mL, 在 $\text{pH} > 12$ 时, 用钙指示剂指示终点, 用 EDTA 标准溶液滴定, 用去 24.90 mL。试计算:

(1) EDTA 溶液的浓度;

(2) 每毫升 EDTA 溶液相当于多少克 ZnO 和 Fe_2O_3 。

答: (1) $0.01008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (2) 0.008204 g ZnO , 0.008048 g Fe_2O_3

7. 用配位滴定法测定氯化锌($ZnCl_2$)的含量。称取 0.2500 g 试样, 溶于水后, 稀释至 250 mL, 吸取 25.00 mL, 在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 时, 用二甲酚橙作指示剂, 用 $0.01024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定, 用去 17.61 mL。计算试样中含 $ZnCl_2$ 的质量分数。

答: 98.31%

8. 称取 1.032 g 氧化铝试样, 溶解后移入 250 mL 容量瓶, 稀释至刻度。吸取 25.00 mL, 加入 $T_{Al_2O_3} = 1.505 \text{ mg/mL}$ 的 EDTA 标准溶液 10.00 mL, 以二甲酚橙为指示剂, 用 $Zn(OAc)_2$ 标准溶液进行返滴定, 至红紫色终点, 消耗 $Zn(OAc)_2$ 标准溶液 12.20 mL。已知 1 mL $Zn(OAc)_2$ 溶液相当于 0.6812 mL EDTA 溶液。求试样中 Al_2O_3 的质量分数。

答: 2.46%

9. 用 $0.01060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定水中钙和镁的含量, 取 100.0 mL 水样, 以铬黑 T 为指示剂, 在 $\text{pH} = 10$ 时滴定, 消耗 EDTA 31.30 mL。另取一份 100.0 mL 水样, 加 NaOH 使呈强碱性, 使 Mg^{2+} 成 $Mg(OH)_2$ 沉淀, 用钙指示剂指示终点, 继续用 EDTA 滴定, 消耗 19.20 mL。计算:

(1) 水的总硬度(以 $CaCO_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示);

(2) 水中钙和镁的含量(以 $CaCO_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $MgCO_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)。

10. 分析含铜、锌、镁合金时, 称取 0.5000 g 试样, 溶解后用容量瓶配成 100 mL 试液。吸取 25.00 mL, 调至 $\text{pH} = 6$, 用 PAN 作指示剂, 用 $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定铜和锌, 用去 37.30 mL。另外又吸取 25.00 mL 试液, 调至 $\text{pH} = 10$, 加 KCN 以掩蔽铜和锌, 用同浓度 EDTA 溶液滴定 Mg^{2+} , 用去 4.10 mL, 然后再滴加甲醛以解蔽锌, 又用同浓度 EDTA 溶液滴定, 用去 13.40 mL。计算试样中铜、锌、镁的质量分数。

11. 称取含 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 试样 0.2015 g, 溶解后, 在 $\text{pH} = 2.0$ 时以磺基水杨酸为指示剂, 加热至 50 左右, 以 $0.02008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴定至红色消失, 消耗 EDTA 15.20 mL。然后加入上述 EDTA 标准溶液 25.00 mL, 加热煮沸, 调节 $\text{pH} = 4.5$, 以 PAN 为指示剂, 趁热用 $0.02112 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 标准溶液返滴定, 用去 8.16 mL。计算试样中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的质量分数。

答: $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 12.99\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.34\%$

12. 分析含铅、铋和镉的合金试样时,称取试样 1.936 g,溶于 HNO_3 溶液后,用容量瓶配成 100.0 mL 试液。吸取该试液 25.00 mL,调至 pH 为 1,以二甲酚橙为指示剂,用 $0.02479 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定,消耗 25.67 mL,然后加六亚甲基四胺缓冲溶液调节 pH = 5,继续用上述 EDTA 滴定,又消耗 EDTA 24.76 mL。加入邻二氮菲,置换出 EDTA 配合物中的 Cd^{2+} ,然后用 $0.02174 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定游离 EDTA,消耗 6.76 mL。计算合金中铅、铋和镉的质量分数。

13. 称取含锌、铝的试样 0.1200 g,溶解后调至 pH 为 3.5,加入 50.00 mL $0.02500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液,加热煮沸,冷却后,加醋酸缓冲溶液,此时 pH 为 5.5,以二甲酚橙为指示剂,用 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准锌溶液滴定至红色,用去 5.08 mL。加足量 NH_4F ,煮沸,再用上述锌标准溶液滴定,用去 20.70 mL。计算试样中锌、铝的质量分数。

答: $\text{Al} = 9.31\%$, $\text{Zn} = 40.02\%$

14. 称取苯巴比妥钠 ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}$, 摩尔质量为 $254.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 试样 0.2014 g,溶于稀碱溶液中并加热 (60) 使之溶解,冷却后,加醋酸酸化并移入 250 mL 容量瓶中,加入 $0.03000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 标准溶液 25.00 mL,稀释至刻度,放置待下述反应发生:



过滤弃去沉淀,滤液用干烧杯接收。吸取 25.00 mL 滤液,加入 10 mL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgY 溶液,释放出的 Mg^{2+} 在 pH = 10 时以铬黑 T 为指示剂,用 $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定至终点,消耗 3.60 mL。计算试样中苯巴比妥钠的质量分数。

答: 98.45%

氧化还原滴定法 (Oxidation - Reduction Titrimetry)

- § 6 - 1 氧化还原反应平衡
- § 6 - 2 氧化还原反应进行的程度
- § 6 - 3 氧化还原反应的速率与影响因素
- § 6 - 4 氧化还原滴定曲线及终点的确定
- § 6 - 5 氧化还原滴定法中的预处理
- § 6 - 6 高锰酸钾法
- § 6 - 7 重铬酸钾法
- § 6 - 8 碘量法
- § 6 - 9 其他氧化还原滴定法
- § 6 - 10 氧化还原滴定结果的计算

氧化还原滴定法是以氧化还原反应为基础的滴定分析法。氧化还原反应是基于电子转移的反应,反应机理比较复杂;有的反应除了主反应外,还伴随有副反应,因而没有确定的计量关系;有一些反应从平衡的观点判断可以进行,但反应速率较慢;有的氧化还原反应中常有诱导反应发生,它对滴定分析往往是不利的,应设法避免之。但是如果严格控制实验条件,也可以利用诱导反应对混合物进行选择性的滴定或分别滴定。因此,在氧化还原滴定中,除了从平衡的观点判断反应的可行性外,还应考虑反应机理、反应速率、反应条件及滴定条件的控制等问题。

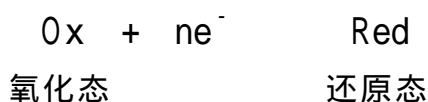
氧化剂和还原剂均可以作为滴定剂,一般根据滴定剂的名称来命名氧化还原滴定法,常用的有高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法、溴酸钾法及硫酸铈法等。

氧化还原滴定法的应用很广泛,能够运用直接滴定法或间接滴定法测定许多无机物和有机物。

§ 6 - 1 氧化还原反应平衡

条件电极电位

氧化还原半反应(redox half - reaction)为



对于可逆的氧化还原电对,其电位可用能斯特方程式(Nernst equation)表示:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (6 - 1)$$

式中 a_{Ox} 和 a_{Red} 分别为氧化态和还原态的活度; $E_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$ 是电对的标准电极电位(standard electrode potential)是指在一定温度下(通常为 25 °C),当 $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时(若反应物有气体参加,则其分压等于 100 kPa)的电极电位。常见电对的标准电极电位值列于附录七。

实际上通常知道的是离子的浓度而不是活度,为简化起见,往往忽略溶液中离子强度的影响,以浓度代替活度来进行计算,但在实际工作中,溶液的离子

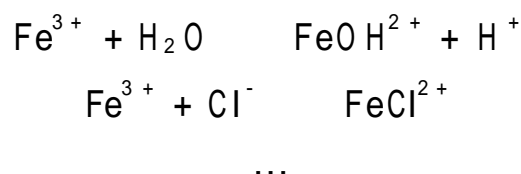
在氧化还原反应的瞬间,可逆电对如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 $\text{I}_2/2\text{I}^-$, 都能迅速地建立起氧化还原反应平衡,其电位基本符合用能斯特方程式计算出的理论值。

强度常常是较大的,这种影响往往不能忽略。此外,当溶液组成改变时,电对的氧化态和还原态的存在形式也往往随之改变,从而引起电极电位的变化。因此,用能斯特方程式计算有关电对的电极电位时,如果采用该电对的标准电极电位,不考虑这两个因素,则计算的结果与实际情况就会相差较大。

例如,计算 HCl 溶液中 Fe() / Fe() 体系的电极电位时,由能斯特方程式得到

$$\begin{aligned} &= \varphi^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= \varphi^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \end{aligned} \quad (6-2)$$

但是,实际上在 HCl 溶液中由于铁离子与溶剂和易于配合的阴离子 Cl^- 发生如下反应:



因此除 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 外,还存在 FeOH^{2+} 、 FeCl^{2+} 、 FeCl_2^+ 、 FeCl^+ 、 FeCl_2 、... 若用 $c_{\text{Fe}()}$ 、 $c_{\text{Fe}()}$ 分别表示溶液中三价态铁和二价态铁的总浓度,则

$$c_{\text{Fe}()} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{FeCl}^{2+}] + \dots$$

此时

$$\frac{c_{\text{Fe}()}}{[\text{Fe}^{3+}]} = \alpha_{\text{Fe}()} \quad (6-3)$$

$\alpha_{\text{Fe}()}$ 为 Fe^{3+} 的副反应系数(与配位平衡中酸效应系数 $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 的关系相似)。同样

$$\frac{c_{\text{Fe}()}}{[\text{Fe}^{2+}]} = \alpha_{\text{Fe}()} \quad (6-4)$$

将式(6-3)和(6-4)代入式(6-2)得

$$= \varphi^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \alpha_{\text{Fe}()} \cdot c_{\text{Fe}()}}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{Fe}()} \cdot c_{\text{Fe}()}} \quad (6-5)$$

式(6-5)是考虑了上述两个因素后的能斯特方程式。但是当溶液的离子强度较大(实际情况常如此)时, α 值不易求得;当副反应很多时,求 α 值也很麻烦。

存在形式与条件有关,当 $\text{pH} = 3$ 时,在含有 Cl^- 的溶液中 Fe^{3+} 的总浓度为: $c_{\text{Fe}()} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{FeCl}^{2+}]$

因此用式(6 - 5)进行计算是很复杂的。为了简化计算,将式(6 - 5)改写为

$$= \varphi^{\text{碓}} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Fe}(\text{Ox})}}{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{Fe}(\text{Red})}} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}(\text{Ox})}}{c_{\text{Fe}(\text{Red})}} \quad (6 - 6)$$

当 $c_{\text{Fe}(\text{Ox})} = c_{\text{Fe}(\text{Red})} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,上式变为

$$= \varphi^{\text{碓}} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Fe}(\text{Ox})}}{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{Fe}(\text{Red})}}$$

上式中 $\varphi^{\text{碓}}$ 及 $\varphi^{\text{碓}}$ 在条件一定时是一固定值,因而上式应为一常数,以 $\varphi^{\text{碓}}$ 表示之:

$$\varphi^{\text{碓}} = \varphi^{\text{碓}} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Fe}(\text{Ox})}}{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{Fe}(\text{Red})}} \quad (6 - 7)$$

$\varphi^{\text{碓}}$ 称为条件电极电位(conditional electrode potential) [亦称为克式量电位(formal potential)]。它是在特定条件下,氧化态和还原态的总浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的实际电极电位,它在条件不变时为一常数,此时式(6 - 6)可写作:

$$= \varphi^{\text{碓}} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}(\text{Ox})}}{c_{\text{Fe}(\text{Red})}} \quad (6 - 8)$$

一般通式为

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\text{碓}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (25 \quad) \quad (6 - 9)$$

$$\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\text{碓}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\text{碓}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}} \cdot c_{\text{Red}}}{c_{\text{Red}} \cdot c_{\text{Ox}}}$$

标准电极电位与条件电极电位的关系,与在配位反应中的稳定常数 K 和条件稳定常数 K' 的关系相似。显然,在引入条件电极电位后,处理问题就比较符合实际情况。

条件电极电位的大小,反映了在外界因素影响下,氧化还原电对的实际氧化还原能力。应用条件电极电位比用标准电极电位能更正确地判断氧化还原反应的方向、次序和反应完成的程度。附录八列出了部分氧化还原半反应的条件电极电位。在处理有关氧化还原反应的电位计算时,采用条件电极电位是较为合理的,但由于条件电极电位的数据目前还较少,在缺乏数据的情况下,亦可采用相近条件下的条件电极电位或根据标准电极电位并通过能斯特方程式来考虑外界因素的影响。

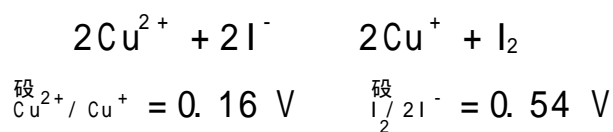
外界条件对电极电位的影响

离子强度的影响 离子强度较大时,活度系数远小于 1,活度与浓度的差别

较大,若用浓度代替活度,用能斯特方程式计算的结果与实际情况有差异。但由于各种副反应对电位的影响远比离子强度的影响大,同时,离子强度的影响又难以校正。因此,一般都忽略离子强度的影响。

副反应的影响 在氧化还原反应中,常利用沉淀反应和配位反应使电对的氧化态或还原态的浓度发生变化,从而改变电对的电极电位。

当加入一种可与电对的氧化态或还原态生成沉淀的沉淀剂时,电对的电极电位就会发生改变。氧化态生成沉淀时使电对的电极电位降低,而还原态生成沉淀时则使电对的电极电位增高。例如,碘化物还原 Cu^{2+} 的反应式及半反应的标准电极电位为



从标准电极电位看,应当是 I_2 氧化 Cu^+ , 事实上是 Cu^{2+} 氧化 I^- 的反应进行得很完全,原因在于 I^- 与 Cu^+ 生成了难溶解的 CuI 沉淀。

例 1 计算 KI 浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 电对的条件电极电位(忽略离子强度的影响)。

解: 已知 $\overset{\text{标准}}{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.16 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}(\text{CuI}) = 1.1 \times 10^{-12}$ 。根据式(6-1)得

$$\begin{aligned} \overset{\text{条件}}{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= \overset{\text{标准}}{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \\ &= \overset{\text{标准}}{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{K_{\text{sp}}(\text{CuI})} \\ &= \overset{\text{标准}}{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \lg \frac{[\text{I}^-]}{K_{\text{sp}}(\text{CuI})} + 0.059 \lg[\text{Cu}^{2+}] \end{aligned}$$

若 Cu^{2+} 未发生副反应,则 $[\text{Cu}^{2+}] = c_{\text{Cu}^{2+}}$, 令 $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{I}^-] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 故

$$\begin{aligned} \overset{\text{条件}}{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= \overset{\text{标准}}{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \lg \frac{[\text{I}^-]}{K_{\text{sp}}(\text{CuI})} \\ &= 0.16 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \lg (1.1 \times 10^{-12}) = 0.87 \text{ V} \end{aligned}$$

此时 $\overset{\text{条件}}{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} > \overset{\text{标准}}{\text{I}_2/2\text{I}^-}$, 因此 Cu^{2+} 能够氧化 I^- 。

溶液中总有各种阴离子存在,它们常与金属离子的氧化态及还原态生成稳定性不同的配合物,从而改变电对的电极电位。若氧化态生成的配合物更稳定,其结果是电对的电极电位降低,若还原态生成的配合物更稳定,则使电对的电极电位增高。例如用碘量法测定 Cu^{2+} 时, Fe^{3+} 也能氧化 I^- , 从而干扰 Cu^{2+} 的测定。若加入 NaF , 则 Fe^{3+} 与 F^- 形成稳定的配合物, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电极电位显著降低, Fe^{3+} 就不再氧化 I^- 了。

例 2 计算 pH 为 3.0, NaF 浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电极电位。在此条件下,用碘量法测定 Cu^{2+} 时, Fe^{3+} 会不会干扰测定? 若 pH 改为 1.0 时,结果又如何?

(已知 Fe^{3+} 氟配合物的 $\lg \alpha_1 \sim \lg \alpha_3$ 分别是 5.2, 9.2, 11.9。 Fe^{2+} 基本不与 F^- 配合, $\lg K_{\text{HF}}^{\text{H}} = 3.1$ 。 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.77 \text{ V}$, $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\ominus} = 0.54 \text{ V}$)

解:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - 0.059 \lg \alpha_{\text{Fe}^{3+}} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \\ \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - 0.059 \lg \alpha_{\text{Fe}^{3+}}\end{aligned}$$

$\text{pH} = 3.0$ 时

$$\begin{aligned}F_{(\text{H})} &= 1 + K_{\text{HF}}^{\text{H}} [\text{H}^+] = 1 + 10^{-3.0+3.1} = 10^{0.4} \\ [\text{F}^-] &= \frac{0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10^{0.4}} = 10^{-1.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{Fe}^{3+}(\text{F}) &= 1 + \alpha_1 [\text{F}^-] + \alpha_2 [\text{F}^-]^2 + \alpha_3 [\text{F}^-]^3 \\ &= 1 + 10^{-1.1+5.2} + 10^{-2.2+9.2} + 10^{-3.3+11.9} \\ &= 10^{8.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = F_{(\text{H})}\end{aligned}$$

所以

$$\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{3+}(\text{F}) = 10^{8.6}$$

故

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \lg 10^{8.6} = +0.26 \text{ V}$$

此时 $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\ominus} > \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, Fe^{3+} 不氧化 I^- , 不干扰碘量法测 Cu^{2+} 。

若 $\text{pH} = 1.0$ 时, 同理可得 $\text{Fe}^{3+}(\text{F}) = 10^{3.8}$ Fe^{3+} , $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.55 \text{ V}$

这时 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\ominus}$, Fe^{3+} 将氧化 I^- , 不能消除 Fe^{3+} 的干扰。

酸度的影响 若有 H^+ 或 OH^- 参加氧化还原半反应, 则酸度变化直接影响电对的电极电位。

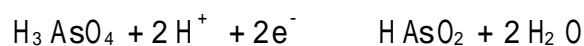
例 3 碘法中的一个重要反应是



已知 $\varphi_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^{\ominus} = 0.56 \text{ V}$, $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\ominus} = 0.54 \text{ V}$, H_3AsO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}_1}$ 、 $\text{p}K_{\text{a}_2}$ 和 $\text{p}K_{\text{a}_3}$ 分别是 2.2、7.0 和 11.5, HAsO_2 的 $\text{p}K_{\text{a}} = 9.2$ 。计算 $\text{pH} = 8$ 时的 NaHCO_3 溶液中 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ 电对的条件电极电位, 并判断反应进行的方向(忽略离子强度的影响)。

解: $\text{I}_2/2\text{I}^-$ 电对的电极电位在 $\text{pH} = 8$ 时几乎与 pH 无关, 而 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ 电对的电极电位则受酸度的影响较大。从标准电极电位看 $\varphi_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^{\ominus} > \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\ominus}$, 在酸性溶液中, 上述反应向右进行, H_3AsO_4 氧化 I^- 为 I_2 。如果加入 NaHCO_3 使溶液的 $\text{pH} = 8$, 则 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ 电对的条件电极电位将发生变化。

在酸性条件下, $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ 电对的半反应为



根据能斯特方程式

$$\varphi_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2} = \varphi_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]}$$

若考虑副反应,由于不同 pH 值时 $\text{H}_3\text{AsO}_4 - \text{HAsO}_2$ 体系中各型体的分布是不同的,它们的平衡浓度在总浓度一定时,由其分布系数所决定:

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = c_{\text{H}_3\text{AsO}_4} \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$$

$$[\text{HAsO}_2] = c_{\text{HAsO}_2} \cdot \text{HAsO}_2$$

$$\frac{\text{H}_3\text{AsO}_4}{\text{HAsO}_2} = \frac{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}/\text{HAsO}_2} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot [\text{H}^+]^2}{\text{HAsO}_2} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{c_{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{c_{\text{HAsO}_2}}$$

条件电极电位

$$\frac{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}/\text{HAsO}_2} = \frac{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}/\text{HAsO}_2} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot [\text{H}^+]^2}{\text{HAsO}_2}$$

由于 HAsO_2 是很弱的酸,当 $\text{pH} = 8$ 时,主要以 HAsO_2 型体存在, $\frac{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}/\text{HAsO}_2} = 1$ 。

$$\begin{aligned} \frac{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}/\text{HAsO}_2} &= \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a_1} + [\text{H}^+] K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \\ &= \frac{10^{-24}}{10^{-24} + 10^{(-16-2.2)} + 10^{(-8-2.2-7.0)} + 10^{(-2.2-7.0-11.5)}} \\ &= 10^{-6.8} \end{aligned}$$

将此值代入上式,得

$$\frac{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}/\text{HAsO}_2} = 0.56 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg 10^{(-6.8-1.6)} = -0.109 \text{ V}$$

以上计算说明,酸度减小, $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ 电对的条件电极电位变小,致使 $\frac{\overset{\text{砷}}{\text{I}_2}}{\overset{\text{砷}}{\text{I}_2}^-} > \frac{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{\overset{\text{砷}}{\text{H}_3\text{AsO}_4}/\text{HAsO}_2}$,因此 I_2 可氧化 HAsO_2 为 H_3AsO_4 ,此时上述氧化还原反应的方向发生了改变。但应注意,这种反应方向的改变,仅限于标准电极电位相差很小的两电对间才能发生。

§ 6 - 2 氧化还原反应进行的程度

条件平衡常数

氧化还原反应进行的程度可用平衡常数的大小来衡量,氧化还原反应的平衡常数可根据能斯特方程式从有关电对的标准电极电位或条件电极电位求得。若考虑了溶液中各种副反应的影响,引用的是条件电极电位,则求得的是条件平衡常数(conditional equilibrium constant) K 。

氧化还原反应的通式为



氧化剂和还原剂两个电对的电极电位分别为

$$\varphi_1 = \varphi_1^{\text{破}} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{C_{Ox_1}}{C_{Red_1}}$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^{\text{破}} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{C_{Ox_2}}{C_{Red_2}}$$

式中 $\varphi_1^{\text{破}}$ 、 $\varphi_2^{\text{破}}$ 分别为氧化剂、还原剂两个电对的条件电极电位。设 n_1 、 n_2 分别为氧化剂、还原剂半反应中的电子转移数, 反应到达平衡时, $\varphi_1 = \varphi_2$, 即

$$\varphi_1^{\text{破}} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{C_{Ox_1}}{C_{Red_1}} = \varphi_2^{\text{破}} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{C_{Ox_2}}{C_{Red_2}}$$

整理后得到

$$\lg K = \lg \frac{C_{Red_1}^{n_2} C_{Ox_2}^{n_1}}{C_{Ox_1} C_{Red_2}^{n_1}} = \frac{(\varphi_1^{\text{破}} - \varphi_2^{\text{破}}) n_1 n_2}{0.059}$$

$$= \frac{(\varphi_1^{\text{破}} - \varphi_2^{\text{破}}) n}{0.059} \quad (6-10)$$

式中 n 为 n_1 、 n_2 的最小公倍数。由上式可见, 条件平衡常数 K 值的大小是由氧化剂和还原剂两个电对的条件电极电位之差值 $\varphi^{\text{破}}$ 和转移的电子数决定的。 $\varphi_1^{\text{破}}$ 和 $\varphi_2^{\text{破}}$ 相差越大, K 值越大, 反应进行得越完全。实际上大多数的氧化还原反应, 其 $\varphi^{\text{破}}$ 都是较大的, 条件平衡常数也是较大的。

例 (1) 计算 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中下述反应的条件平衡常数:



(2) 计算 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中下述反应的条件平衡常数:



解: (1) 已知 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{破}} = 0.68 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\text{破}} = 1.44 \text{ V}$, 根据式 (6-10) 得

$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\text{破}} - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{破}}) n_1 \cdot n_2}{0.059}$$

$$= \frac{(1.44 \text{ V} - 0.68 \text{ V}) \times 1 \times 1}{0.059 \text{ V}} = 12.9$$

$$K = 8 \times 10^{12}$$

计算结果说明条件平衡常数 K 值很大, 此反应进行得很完全。

(2) 已知 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{破}} = 0.68 \text{ V}$, $\varphi_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-}^{\text{破}} = 0.55 \text{ V}$ 。同样, 根据式 (6-10) 得

$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{破}} - \varphi_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-}^{\text{破}}) n}{0.059}$$

$$= \frac{(0.68 \text{ V} - 0.55 \text{ V}) \times 2}{0.059 \text{ V}} = 4.4$$

$$K = 2.5 \times 10^4$$

计算结果说明在此条件下的条件平衡常数不够大,反应不能定量地进行完全。

化学计量点时反应进行的程度

$\overset{\text{被}}{1}$ 和 $\overset{\text{被}}{2}$ 相差多大时反应才能定量完成,满足定量分析的要求呢?

要使反应完全程度达 99.9% 以上,化学计量点(stoichiometry point)时

$$\frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}}^{n_2} = 10^{3n_2}, \quad \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}}^{n_1} = 10^{3n_1}$$

如 $n_1 = n_2 = 1$ 时代入式(6-10),得

$$\begin{aligned} \lg K &= \lg \frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}} \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}} \lg(10^3 \times 10^3) \\ &= \lg 10^6 = 6 \end{aligned} \quad (6-11)$$

再将式(6-11)代入式(6-10),得到

$$\overset{\text{被}}{1} - \overset{\text{被}}{2} = \frac{0.059}{n_1 n_2} \lg K = \frac{0.059}{1} \times 6 = 0.35 \text{ V} \quad (6-12)$$

即两个电对的条件电极电位之差必须大于 0.4 V,这样的反应才能用于滴定分析。

在某些氧化还原反应中,虽然两个电对的条件电极电位相差足够大,符合上述要求,但由于其他副反应的发生,氧化还原反应不能定量地进行,即氧化剂与还原剂之间没有一定的化学计量关系,这样的反应仍不能用于滴定分析。例如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应,从它们的电极电位来看,反应是能够进行完全的。此时 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 氧化为 SO_4^{2-} ,但除了这一反应外,还可能有部分被氧化至单质 S 而使它们的化学计量关系不能确定,因此在碘量法中以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作基准物来标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时,并不能应用它们之间的直接反应(参见 §6-8)。另一方面还应考虑反应的速率问题,这将在下一节讨论。

§6-3 氧化还原反应的速率与影响因素

前节讨论了根据氧化还原电对的标准电极电位或条件电极电位,可以判断

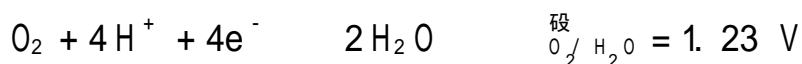
$$\text{若 } n_1 = n_2, \lg K = \lg \frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}}^{n_2} \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}}^{n_1} \lg(10^{3n_2} \times 10^{3n_1})$$

$$\lg K = 3(n_1 + n_2)$$

两个电对的条件电极电位的差值为 $\overset{\text{被}}{1} - \overset{\text{被}}{2} = 3(n_1 + n_2) \frac{0.059}{n_1 n_2}$

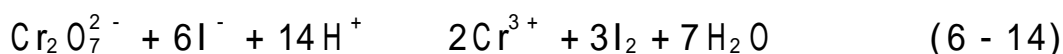
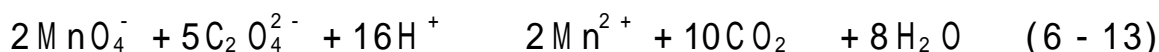
氧化还原反应进行的方向和反应进行的程度,但是这只能指出反应进行的可能性,并未指出反应的速率。实际上不同的氧化还原反应,其反应速率会有很大的差别,有的反应速率较快,有的则较慢;有的反应虽然从理论上是可以进行的,但由于反应速率太慢而可以认为氧化剂与还原剂之间并没有发生反应。所以对于氧化还原反应,一般不能单从平衡观点来考虑反应的可能性,还应从它们的反应速率来考虑反应的现实性。

例如水溶液中的溶解氧:



其标准电极电位较高,应该很容易氧化一些较强的还原剂(如 Sn^{2+} 、 Ti^{3+} 等),但实践证明,这些强还原剂在水溶液中却有一定的稳定性,说明它们与水中的溶解氧或空气中的氧之间的氧化还原反应是缓慢的。

又如在分析化学中常用的下列反应:



反应进行较慢,需要一定时间才能完成。

反应速率缓慢的原因是由于在许多氧化还原反应中电子的转移往往会遇到很多阻力,如溶液中的溶剂分子和各种配位体的阻碍、物质之间的静电排斥力等等。此外,由于价态的改变而引起的电子层结构、化学键性质和物质组成的变化也会阻碍电子的转移。例如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 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。

另一方面,反应式(6-13)或(6-14)只表示了反应的最初状态和最终状态,不能说明反应进行的真实情况。实际上氧化还原反应大多经历了一系列中间步骤,即反应是分步进行的。总的反应式表示的是一系列反应的总的结果,在这一系列反应中,只要有一步反应是慢的,就影响了总的反应速率。

影响氧化还原反应速率的因素,除了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、酸度、温度、催化剂等,下面分别讨论之。

1. 反应物浓度

根据质量作用定律,反应速率与反应物浓度的乘积成正比。由于氧化还原反应的机理较为复杂,不能从总的反应式来判断反应物浓度对反应速率的影响程度。但一般说来,增加反应物浓度可以加速反应的进行。

对于有 H^+ 参与的反应,反应速率也与溶液的酸度有关。例如对于反应式(6-14),提高 I^- 及 H^+ 的浓度,有利于反应的加速进行,其中酸度的影响更大。

为使此反应迅速完成,需要将溶液的酸度保持在 $0.8 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。但酸度又不可太高,否则空气中的氧将 I^- 氧化的速度也要加快,给测定带来误差。

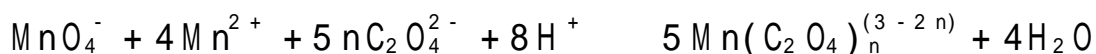
2 温度

对大多数反应来说,升高溶液的温度可加快反应速率。通常溶液温度每升高 10°C ,反应速率约增大 $2 \sim 3$ 倍。例如,在酸性溶液中 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应[反应式(6 - 13)],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 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 。但升高温度时还应考虑到其他一些可能引起的不利因素。对于反应式(6 - 13),温度过高,会引起部分 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。有些物质(例如 I_2)较易挥发,如将溶液加热,则会引起挥发损失,所以对于反应式(6 - 14),不能用加热的办法来提高其反应速率。又如有些物质(例如 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 等)很容易被空气中的氧所氧化,如将溶液加热,就会促使它们氧化,从而引起误差。只有采用别的办法提高反应速率。

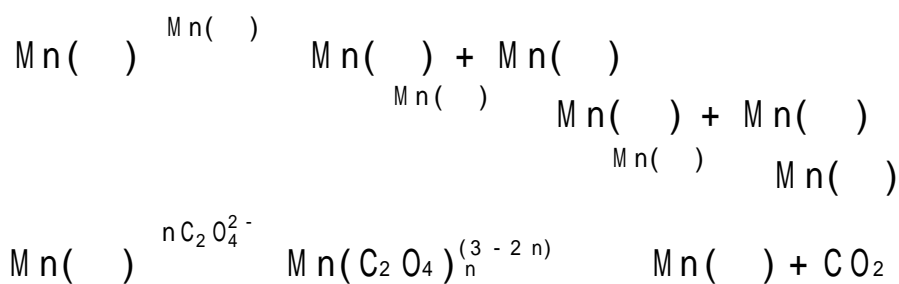
3 催化剂

氧化还原反应中经常利用催化剂来改变反应速率。催化剂可分为正催化剂和负催化剂。正催化剂加快反应速率,负催化剂减慢反应速率。

催化反应的机理非常复杂。例如上述 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 之间的反应, Mn^{2+} 的存在能催化反应迅速进行。其反应机理可能是,在 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 存在下 Mn^{2+} 被 MnO_4^- 氧化而生成 $\text{Mn}(\quad)$:



上述反应是分步进行的,反应过程可简单表示如下:



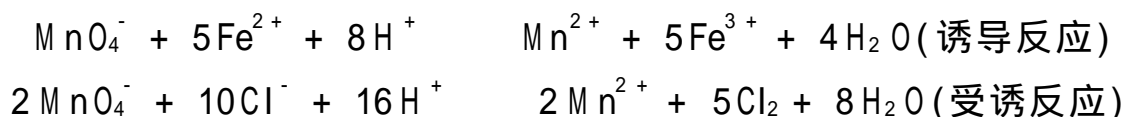
在此, Mn^{2+} 参加反应的中间步骤,加速了反应,但在最后又重新产生出来,它起了催化剂的作用。同时,在反应式(6 - 13)中 Mn^{2+} 是反应的生成物之一,因此假如在溶液中并不另外加入二价的锰盐,则在反应开始时由于一般 KMnO_4 溶液中 Mn^{2+} 含量极少,所以虽加热到 $75 \sim 85^\circ\text{C}$,反应进行得仍较为缓慢, MnO_4^- 褪色很慢。但反应一经开始,溶液中产生了少量的 Mn^{2+} 后,由于 Mn^{2+} 的催化作用,就使以后的反应大为加速。这里加速反应的催化剂 Mn^{2+} 是由反应本身生成的,因此这种反应称为自动催化作用。

氧化还原反应中借加入催化剂以促进反应速率的还有很多例子,如用过硫酸铵作氧化剂用银盐作催化剂以氧化锰或钒,用空气氧化 TiCl_3 时,用 Cu^{2+} 作催化剂等等。

在分析化学中,还经常应用负催化剂。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。

4 诱导作用

有的氧化还原反应在通常情况下不发生或反应速率极慢,但在另一反应进行时会促进这一反应的发生。例如,在酸性溶液中 KMnO_4 氧化 Cl^- 的反应速率极慢,当溶液中同时存在 Fe^{2+} 时, KMnO_4 与 Fe^{2+} 的反应加速了 KMnO_4 氧化 Cl^- 的反应。由于一种氧化还原反应的发生而促进另一种氧化还原反应进行的现象,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。

诱导反应的产生,与氧化还原反应的中间步骤中所产生的不稳定中间价态离子等因素有关。上例中,就是由于 MnO_4^- 被 Fe^{2+} 还原时,经过一系列转移 1 个电子的氧化还原反应,产生 $\text{Mn}(\quad)$ 、 $\text{Mn}(\quad)$ 、 $\text{Mn}(\quad)$ 、 $\text{Mn}(\quad)$ 等不稳定的中间价态离子,它们能与 Cl^- 起反应,因而出现诱导反应。

如果在溶液中加入过量的 Mn^{2+} ,则 Mn^{2+} 能使 $\text{Mn}(\quad)$ 迅速转变为 $\text{Mn}(\quad)$,而此时又因溶液中有大量 Mn^{2+} ,故可降低 $\text{Mn}(\quad)/\text{Mn}(\quad)$ 电对的电位,从而使 $\text{Mn}(\quad)$ 只与 Fe^{2+} 起反应而不与 Cl^- 起反应,这样就可防止 Cl^- 对 MnO_4^- 的还原作用。因此只要在溶液中加入 $\text{MnSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合液,就能使高锰酸钾法测定铁的反应可以在稀盐酸溶液中进行,关于这一点在实际应用上是很重要的。

由前面的讨论中可见,为了使氧化还原反应能按所需方向定量地、迅速地进行,选择和控制在适当的反应条件和滴定条件(包括温度、酸度和浓度等)是十分重要的。

§ 6 - 4 氧化还原滴定曲线及终点的确定

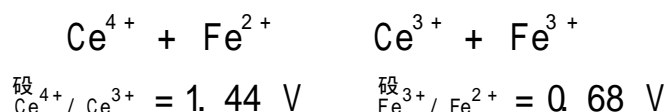
氧化还原滴定曲线

氧化还原滴定法和其他滴定方法类似,随着滴定剂的不断加入,被滴定物

质的氧化态和还原态的浓度逐渐改变,有关电对的电极电位也随之不断变化,这种变化可用滴定曲线来描述。滴定曲线一般用实验方法测得。对于可逆的氧化还原体系,根据能斯特方程式计算得出的滴定曲线与实验测得的曲线比较吻合。

现在在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液为例说明可逆的、对称的氧化还原电对的滴定曲线。

滴定反应为



滴定开始后,溶液中同时存在两个电对。在滴定过程中,每加入一定量滴定剂,反应达到一个新的平衡,此时两个电对的电极电位相等,即

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{测}} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}(\quad)}}{c_{\text{Fe}(\quad)}} = \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\text{测}} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Ce}(\quad)}}{c_{\text{Ce}(\quad)}}$$

因此,在滴定的不同阶段可选用便于计算的电对,按能斯特方程式计算体系的电极电位值。各滴定阶段电极电位的计算方法如下:

1. 化学计量点前

滴定加入的 Ce^{4+} 几乎全部被 Fe^{2+} 还原成 Ce^{3+} , Ce^{4+} 的浓度极小,不易直接求得。但知道了滴定百分数, $c_{\text{Fe}(\quad)}/c_{\text{Fe}(\quad)}$ 值就确定了,这时可以利用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对来计算电极电位值。例如,当滴定了 99.9% 的 Fe^{2+} 时(即剩余 0.1% 的 Fe^{2+} 时)

$$c_{\text{Fe}(\quad)}/c_{\text{Fe}(\quad)} = 999/1 = 10^3$$

故

$$\begin{aligned} &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{测}} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c_{\text{Fe}(\quad)}}{c_{\text{Fe}(\quad)}} \\ &= 0.68 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \lg 10^3 \\ &= 0.86 \text{ V} \end{aligned}$$

2 化学计量点时

此时, Ce^{4+} 和 Fe^{2+} 都定量地转变成 Ce^{3+} 和 Fe^{3+} 。未反应的 Ce^{4+} 和 Fe^{2+} 的浓度都很小,不易直接单独按某一电对来计算电极电位,而由两个电对的

对称的电对是指氧化还原半反应中氧化态与还原态的系数相同,如 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 。而不对称的电对是氧化态与还原态的系数不同,如 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ 。

能斯特方程式联立求得。

令化学计量点时的电极电位为 φ_{sp} , 则

$$\begin{aligned}\varphi_{sp} &= \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Ce}(\quad)}}{C_{\text{Ce}(\quad)}} \\ &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Fe}(\quad)}}{C_{\text{Fe}(\quad)}}\end{aligned}\quad (6-15)$$

又令

$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} \quad \varphi_2 = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

则由式(6-15)可得

$$\begin{aligned}\varphi_{sp} &= \varphi_1 + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Ce}(\quad)}}{C_{\text{Ce}(\quad)}} \\ \varphi_{sp} &= \varphi_2 + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Fe}(\quad)}}{C_{\text{Fe}(\quad)}}\end{aligned}$$

将上两式相加得

$$2 \varphi_{sp} = \varphi_1 + \varphi_2 + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Ce}(\quad)} C_{\text{Fe}(\quad)}}{C_{\text{Ce}(\quad)} C_{\text{Fe}(\quad)}}$$

根据前述滴定反应式, 当加入 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的物质的量与 Fe^{2+} 的物质的量相等时, $C_{\text{Ce}(\quad)} = C_{\text{Fe}(\quad)}$, $C_{\text{Ce}(\quad)} = C_{\text{Fe}(\quad)}$, 此时

$$\lg \frac{C_{\text{Ce}(\quad)} C_{\text{Fe}(\quad)}}{C_{\text{Ce}(\quad)} C_{\text{Fe}(\quad)}} = 0$$

故

$$\varphi_{sp} = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}$$

即

$$\varphi_{sp} = \frac{0.68 \text{ V} + 1.44 \text{ V}}{2} = 1.06 \text{ V}$$

对于一般的可逆对称氧化还原反应



可用类似方法求得, 化学计量点时的电位 φ_{sp} 与 φ_1 、 φ_2 的关系

$$\varphi_{sp} = \frac{n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2}{n_1 + n_2}\quad (6-16)$$

如果电对的氧化态和还原态的系数不等, 即不对称, 例如



则 φ_{sp} 除与 φ 及 n 有关外, 还和离子的浓度有关。

3 化学计量点后

此时可利用 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对来计算电位值。例如,当加入过量 0.1% Ce^{4+} 时, $c_{\text{Ce}^{4+}}/c_{\text{Ce}^{3+}} = 1/10^3$, 故

$$\begin{aligned} &= E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}}} \\ &= 1.44 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \lg 10^{-3} \\ &= 1.26 \text{ V} \end{aligned}$$

化学计量点前后电位突跃的位置由 Fe^{2+} 剩余 0.1% 和 Ce^{4+} 过量 0.1% 时两点的电极电位所决定。即电位突跃范围由 0.86 V 到 1.26 V。

按上述方法将不同滴定点所计算的电极电位值列于表 6-1 中,并绘制滴定曲线如图 6-1 所示。在该体系中化学计量点的电位(1.06 V)正好处于滴定突跃的中间,化学计量点前后的曲线基本对称。

表 6-1 以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 溶液滴定含 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 的 H_2SO_4 溶液时电极电位的变化(25 ℃)

滴定分数/ %	$\frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$	电极电位 / V
	$\frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Fe}^{3+}}}$	
9	10^{-1}	0.62
50	10^0	0.68
91	10^1	0.74
99	10^2	0.80
99.9	10^3	0.86
100		1.06
	$\frac{C_{\text{Ce}^{4+}}}{C_{\text{Ce}^{3+}}}$	突跃范围
100.1	10^{-3}	1.26
101	10^{-2}	1.32
110	10^{-1}	1.38
200	10^0	1.44

从表 6-1 及图 6-1 可见,对于可逆的、对称的氧化还原电对,滴定分数为 50% 时溶液的电极电位就是被测物电对的条件电极电位;滴定分数为 200% 时,溶液的电极电位就是滴定剂电对的条件电极电位。

化学计量点附近电位突跃的长短与两个电对的条件电极电位相差的大小有关。电极电位相差越大,突跃越长;反之,则较短。例如用 KMnO_4 溶液滴定

Fe^{2+} 时电位突跃为 0.86 ~ 1.46 V, 比用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定 Fe^{2+} 时电位的突跃 (0.86 ~ 1.26 V) 长些。

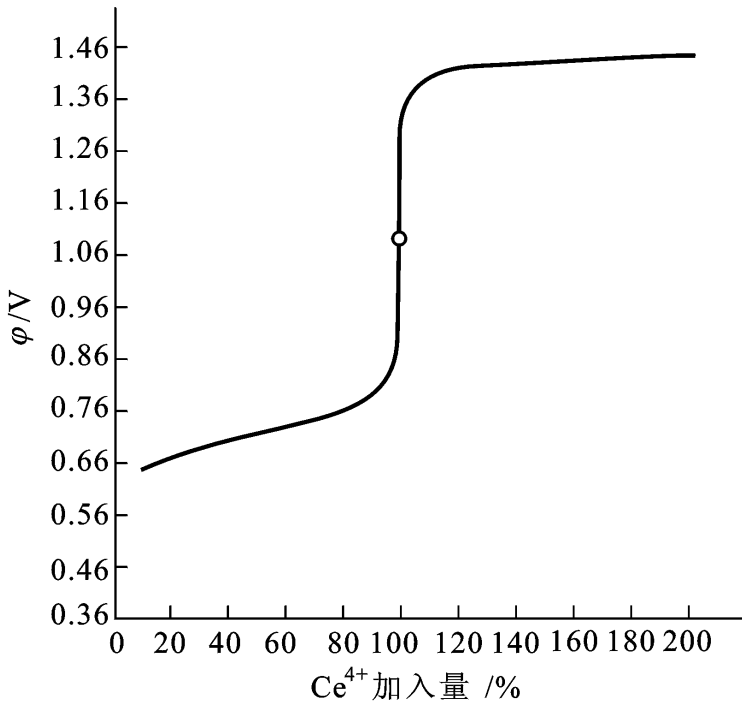


图 6 - 1 以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液的滴定曲线

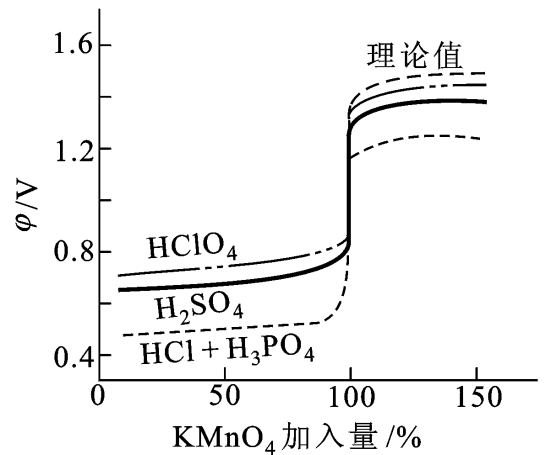


图 6 - 2 用 KMnO_4 溶液在不同介质中滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线

氧化还原滴定曲线, 常因滴定时介质的不同而改变其位置和突跃的长短。例如图 6 - 2 是用 KMnO_4 溶液在不同介质中滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线。图中曲线说明以下两点:

(1) 化学计量点前, 曲线的位置取决于 $\frac{\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{酸}}}{\text{Fe}^{2+}}$, 而 $\frac{\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{酸}}}{\text{Fe}^{2+}}$ 的大小与 Fe^{3+} 和介质阴离子的配位作用有关。由于 PO_4^{3-} 易与 Fe^{3+} 形成稳定的无色 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 配离子而使 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电极电位降低, ClO_4^- 则不与 Fe^{3+} 形成配合物, 故 $\frac{\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{酸}}}{\text{Fe}^{2+}}$ 较高 (参阅附录八)。所以在有 H_3PO_4 存在时的 HCl 溶液中用 KMnO_4 溶液滴定 Fe^{2+} 的曲线位置最低, 滴定突跃最长。因此无论用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} , 在 H_3PO_4 和 HCl 溶液中, 终点时颜色变化都较敏锐。

(2) 化学计量点后, 溶液中存在过量的 KMnO_4 , 但实际上决定电极电位的是 $\text{Mn}(\text{O})/\text{Mn}(\text{O})$ 电对 (参阅 § 6 - 3), 因而曲线的位置取决于 $\frac{\varphi_{\text{Mn}(\text{O})/\text{Mn}(\text{O})}^{\text{酸}}}{\text{Mn}(\text{O})}$ 。由于 $\text{Mn}(\text{O})$ 易与 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子配位而降低其条件电极电位, 与 ClO_4^- 则不配位, 所以在 HClO_4 介质中用 KMnO_4 滴定 Fe^{2+} , 在化学计量点后曲线位置最高。

根据上述讨论可知, 用电位法测得滴定曲线后, 即可由滴定曲线中的突跃

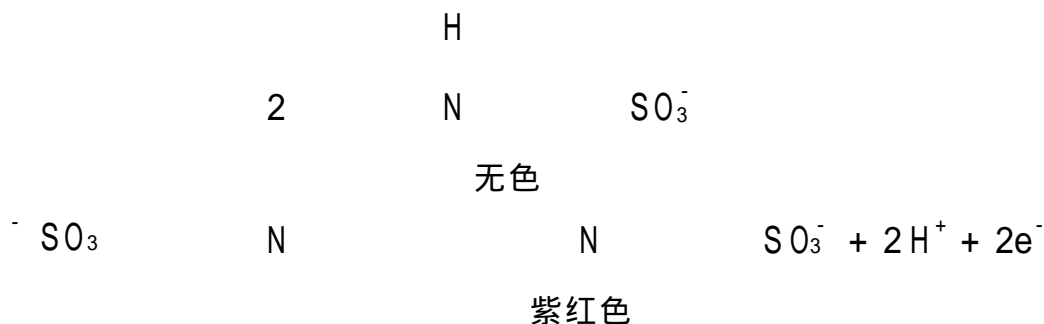
确定滴定终点。如果是用指示剂确定滴定终点,则终点时的电极电位取决于指示剂变色时的电极电位,这也可能与化学计量点电位不一致。这些问题在实际工作中应该予以考虑。

氧化还原滴定指示剂

在氧化还原滴定中,除了用电位滴定(见 § 8 - 4)确定终点外,还经常用指示剂来指示终点。氧化还原滴定中常用的指示剂有以下几类:

1. 氧化还原指示剂

氧化还原指示剂是其本身具有氧化还原性质的有机化合物,它的氧化态和还原态具有不同颜色,它能因氧化还原作用而发生颜色变化。例如常用的氧化还原指示剂二苯胺磺酸钠,它的氧化态呈紫红色,还原态是无色的。其氧化还原反应如下:



若用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定 Fe^{2+} ,以二苯胺磺酸钠为指示剂,则滴定到化学计量点时,稍微过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 就使二苯胺磺酸钠由无色的还原态氧化为紫红色的氧化态,以指示终点的到达。

如果用 In_{Ox} 和 In_{Red} 分别表示指示剂的氧化态和还原态,则

$$\begin{aligned}
 & \text{In}_{\text{Ox}} + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{In}_{\text{Red}} \\
 & = \varphi_{\text{In}}^{\text{破}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{In}_{\text{Ox}}]}{[\text{In}_{\text{Red}}]}
 \end{aligned}$$

式中 $\varphi_{\text{In}}^{\text{破}}$ 为指示剂的标准电极电位。当溶液中氧化还原电对的电极电位改变时,指示剂的氧化态和还原态的浓度比也会发生改变,因而溶液的颜色将发生变化。

与酸碱指示剂的变色情况相似,当 $[\text{In}_{\text{Ox}}]/[\text{In}_{\text{Red}}] = 10$ 时,溶液呈现氧化态的颜色,此时

$$\varphi_{\text{In}}^{\text{破}} + \frac{0.059}{n} \lg 10 = \varphi_{\text{In}}^{\text{破}} + \frac{0.059}{n}$$

当 $[\text{In}_{\text{Ox}}]/[\text{In}_{\text{Red}}] = \frac{1}{10}$ 时,溶液呈现还原态的颜色,此时

$$\varphi_{In}^{\text{被}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{10} = \varphi_{In}^{\text{被}} - \frac{0.059}{n}$$

故指示剂变色的电位范围为

$$\varphi_{In}^{\text{被}} \pm \frac{0.059}{n} V$$

在实际工作中,采用条件电极电位比较合适,得到指示剂变色的电位范围为

$$\varphi_{In}^{\text{被}} \pm \frac{0.059}{n} V$$

由于此范围甚小,一般就可用指示剂的条件电极电位来估量指示剂变色的电位范围。

表 6 - 2 列出了一些重要的氧化还原指示剂的条件电极电位。在选择指示剂时,应使指示剂的条件电极电位尽量与反应的化学计量点时的电位一致,以减少终点误差。

表 6 - 2 一些氧化还原指示剂的条件电极电位及颜色变化

指 示 剂	$\varphi_{In}^{\text{被}} / V$ [H ⁺] = 1 mol · L ⁻¹	颜 色 变 化	
		氧 化 态	还 原 态
亚甲基蓝	0.36	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
邻二氮杂菲 - 亚铁	1.06	浅蓝	红
硝基邻二氮杂菲 - 亚铁	1.25	浅蓝	紫红

2 自身指示剂

有些标准溶液或被滴物本身具有颜色,如果反应产物无色或颜色很浅,则滴定时无需另外加入指示剂,它们本身的颜色变化起着指示剂的作用,这种物质叫自身指示剂。例如用 KMnO₄ 作滴定剂滴定无色或浅色的还原剂溶液时,由于 MnO₄⁻ 本身呈紫红色,反应后它被还原为 Mn²⁺, Mn²⁺ 几乎无色,因而滴定到化学计量点后,稍过量的 MnO₄⁻ 就可使溶液呈粉红色(此时 MnO₄⁻ 的浓度约为 2 × 10⁻⁶ mol · L⁻¹),指示终点的到达。

3 专属指示剂

可溶性淀粉与游离碘生成深蓝色配合物的反应是专属反应。当 I₂ 被还原为 I⁻ 时,蓝色消失;当 I⁻ 被氧化为 I₂ 时,蓝色出现。当 I₂ 溶液的浓度为 5 × 10⁻⁶ mol · L⁻¹ 时即能看到蓝色,反应极灵敏。因而淀粉是碘量法的专属指示剂。

§ 6 - 5 氧化还原滴定法中的预处理

预氧化和预还原

在氧化还原滴定中,通常将欲测组分氧化为高价状态后,用还原剂滴定;或者将欲测组分还原为低价状态后,用氧化剂滴定。这种滴定前使欲测组分转变为一定价态的步骤称为预氧化(preoxidation)或预还原(prereduction)。

预处理时所用的氧化剂或还原剂必须符合以下条件:

- (1) 反应速率快;
- (2) 必须将欲测组分定量地氧化或还原;
- (3) 反应应具有一定的选择性。例如用金属锌为预还原剂,由于 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 值较低 (-0.76 V), 电位比它高的金属离子都可被还原, 所以金属锌的选择性较差。而用 SnCl_2 ($\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0.14 \text{ V}$) 为预还原剂, 则选择性较高。

(4) 过量的氧化剂或还原剂要易于除去。除去的方法有如下几种:

加热分解: 如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 H_2O_2 可借加热煮沸, 分解而除去。

过滤: 如 NaBiO_3 不溶于水, 可借过滤除去。

利用化学反应: 如用 HgCl_2 可除去过量 SnCl_2 , 其反应为



生成的 Hg_2Cl_2 沉淀不被一般滴定剂氧化, 不必过滤除去。

预处理时常用的氧化剂和还原剂列于表 6 - 3 和表 6 - 4 中。

有机物的除去

试样中存在的有机物对测定往往发生干扰。具有氧化还原性质或配位化合性质的有机物使溶液的电极电位发生变化。为此, 必须除去试样中的有机物。常用的方法有干法灰化和湿法灰化等。干法灰化是在高温下使有机物被空气中的氧或纯氧(氧瓶燃烧法)氧化而破坏。湿法灰化是使用氧化性酸例如 HNO_3 、 H_2SO_4 或 HClO_4 , 于它们的沸点时使有机物分解除去。

表 6 - 3 预处理时常用的氧化剂

氧化剂	反应条件	主要应用	除去方法
NaBiO_3 $\text{NaBiO}_3(\text{固}) + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $E^\ominus = 1.80\text{ V}$	室温, HNO_3 介质 H_2SO_4 介质	Mn^{2+} MnO_4^- $\text{Ce}(\quad)$ $\text{Ce}(\quad)$	过滤
PbO_2	$\text{pH} = 2 \sim 6$ 焦磷酸盐缓冲液	$\text{Mn}(\quad)$ $\text{Mn}(\quad)$ $\text{Ce}(\quad)$ $\text{Ce}(\quad)$ $\text{Cr}(\quad)$ $\text{Cr}(\quad)$	过滤
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$ $E^\ominus = 2.01\text{ V}$	酸性 Ag^+ 作催化剂	$\text{Ce}(\quad)$ $\text{Ce}(\quad)$ Mn^{2+} MnO_4^- Cr^{3+} $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ VO^{2+} VO_3^-	煮沸分解
H_2O_2 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$ $E^\ominus = 0.88\text{ V}$	NaOH 介质 HCO_3^- 介质 碱性介质	Cr^{3+} CrO_4^{2-} $\text{Co}(\quad)$ $\text{Co}(\quad)$ $\text{Mn}(\quad)$ $\text{Mn}(\quad)$	煮沸分解, 加少量 Ni^{2+} 或 I^- 作催化剂, 加速 H_2O_2 分解
高锰酸盐	焦磷酸盐和氟化物, $\text{Cr}(\quad)$ 存在时	$\text{Ce}(\quad)$ $\text{Ce}(\quad)$ $\text{V}(\quad)$ $\text{V}(\quad)$	亚硝酸钠和尿素
高氯酸	热、浓 HClO_4	$\text{V}(\quad)$ $\text{V}(\quad)$ $\text{Cr}(\quad)$ $\text{Cr}(\quad)$	迅速冷却至室温, 用水稀释

表 6 - 4 预处理时常用的还原剂

还原剂	反应条件	主要应用	除去方法
SO_2 $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{SO}_2(\text{水}) + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^\ominus = 0.20\text{ V}$	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸 (有 SCN^- 共存, 加速反应)	$\text{Fe}(\quad)$ $\text{Fe}(\quad)$ $\text{As}(\quad)$ $\text{As}(\quad)$ $\text{Sb}(\quad)$ $\text{Sb}(\quad)$ $\text{Cu}(\quad)$ $\text{Cu}(\quad)$	煮沸, 通 CO_2
SnCl_2 $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ $E^\ominus = 0.15\text{ V}$	酸性, 加热	$\text{Fe}(\quad)$ $\text{Fe}(\quad)$ $\text{Mo}(\quad)$ $\text{Mo}(\quad)$ $\text{As}(\quad)$ $\text{As}(\quad)$	快速加入过量的 HgCl_2 $\text{Sn}^{2+} + 2\text{HgCl}_2$ $\text{Sn}^{4+} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$
锌 - 汞齐还原柱	H_2SO_4 介质	$\text{Cr}(\quad)$ $\text{Cr}(\quad)$ $\text{Fe}(\quad)$ $\text{Fe}(\quad)$ $\text{Ti}(\quad)$ $\text{Ti}(\quad)$ $\text{V}(\quad)$ $\text{V}(\quad)$	

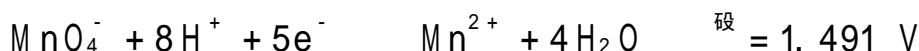
续表

还原剂	反应条件	主要应用	除去方法
盐酸胼、硫酸胼或胼	酸性	As() As()	浓 H ₂ SO ₄ , 加热
汞阴极	恒定电位下	Fe() Fe() Cr() Cr()	

§ 6 - 6 高锰酸钾法

概 述

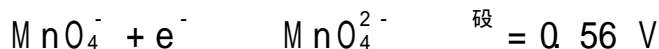
高锰酸钾是一种强氧化剂。在强酸性溶液中, K MnO₄ 与还原剂作用时获得 5 个电子, 还原为 Mn²⁺ :



在中性或碱性溶液中, 获得 3 个电子, 还原为 MnO₂ :



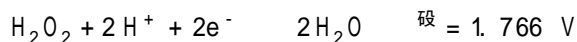
由此可见, 高锰酸钾法 (potassium permanganate method) 既可在酸性条件下使用, 也可在中性或碱性条件下使用。由于 K MnO₄ 在强酸性溶液中具有更强的氧化能力, 因此一般都在强酸条件下使用。但 K MnO₄ 在碱性条件下氧化有机物的反应速度比在酸性条件下更快。在 NaOH 浓度大于 2 mol·L⁻¹ 的碱溶液中, 很多有机物与 K MnO₄ 反应, 此时 MnO₄⁻ 被还原为 MnO₄²⁻ :



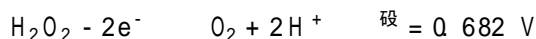
用 K MnO₄ 作氧化剂, 可直接滴定许多还原性物质, 如 Fe()、H₂O₂、草酸盐、As()、Sb()、W()、及 U() 等。

有些氧化性物质, 不能用 K MnO₄ 溶液直接滴定, 可用间接法测定。例如测定 MnO₂ 的含量时, 可在试样的 H₂SO₄ 溶液中加入一定过量的 Na₂C₂O₄, 待

H₂O₂ 通常用作氧化剂, 其半反应为:



但与强氧化剂 K MnO₄ 作用时, 它则成为还原剂, 此时失去 2 个电子而被氧化为氧:



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 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。利用类似的方法,还可测定 PbO_2 、 Pb_3O_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KClO_3 以及 H_3VO_4 等氧化剂的含量。

某些物质虽不具氧化还原性,但能与另一还原剂或氧化剂定量反应,也可以用间接法测定,例如测定 Ca^{2+} 时,先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ,再用稀 H_2SO_4 将所得沉淀溶解,然后用 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。显然,凡是能与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 定量地沉淀为草酸盐的金属离子(如 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 等)都能用同样的方法测定。

高锰酸钾法的优点是 KMnO_4 氧化能力强,应用广泛。但由于其氧化能力强,它可以和很多还原性物质发生作用,所以干扰也比较严重。此外, KMnO_4 试剂常含少量杂质,其标准溶液不够稳定。

高锰酸钾标准溶液

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



分解的速度随溶液的 pH 而改变,在中性溶液中,分解很慢,但 Mn^{2+} 和 MnO_2 的存在能加速其分解,见光时分解得更快。因此, KMnO_4 溶液的浓度容易改变。

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

KMnO_4 溶液可用还原剂作基准物来标定。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、纯铁丝及 As_2O_3 等都可用于作基准物。其中草酸钠不含结晶水,容易提纯,是最常用的基准物质。

在 H_2SO_4 溶液中, MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应为



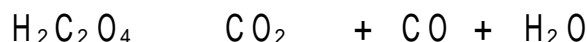
KMnO_4 与 As_2O_3 的反应为:



滴定时加 $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KIO}_3$ 1 滴作催化剂,以邻二氮杂菲亚铁作指示剂。

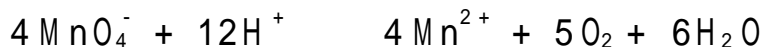
为了使此反应能定量地较迅速地进行,应注意下述滴定条件:

(1) 温度:在室温下此反应的速度缓慢,因此应将溶液加热至 $75 \sim 85$;但温度不宜过高,否则在酸性溶液中会使部分 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 发生分解:



(2) 酸度:溶液保持足够的酸度,一般在开始滴定时,溶液的酸度约为 $0.5 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。酸度不够时,往往容易生成 MnO_2 沉淀;酸度过高又会促使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。

(3) 滴定速度:由于 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应是自动催化反应(参阅 § 6 - 3),滴定开始时,加入的第一滴 KMnO_4 红色溶液褪色很慢,所以开始滴定时滴定速度要慢些,在 KMnO_4 红色没有褪去以前,不要加入第二滴。等几滴 KMnO_4 溶液已起作用后,滴定速度就可以稍快些,但不能让 KMnO_4 溶液像流水似的流下去,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:



KMnO_4 法滴定终点是不太稳定的,这是由于空气中的还原性气体及尘埃等杂质落入溶液中能使 KMnO_4 缓慢分解,而使粉红色消失,所以经过半分钟不褪色即可认为终点已到。

应用示例

过氧化氢的测定 商品双氧水中的过氧化氢,可用 KMnO_4 标准溶液直接滴定,其反应为



此滴定在室温时可在硫酸或盐酸介质中顺利进行,但开始时反应进行较慢,反应产生的 Mn^{2+} 可起催化作用,使以后的反应加速。

H_2O_2 不稳定,在其工业品中一般加入某些有机物如乙酰苯胺等作稳定剂。这些有机物大多能与 MnO_4^- 作用而干扰 H_2O_2 的测定。此时过氧化氢宜采用碘量法或硫酸铈法测定。

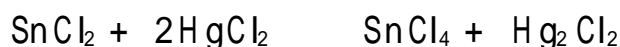
钙的测定 某些金属离子能与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 生成难溶草酸盐沉淀,如果将生成的草酸盐沉淀溶于酸中,然后用 KMnO_4 标准溶液来滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,就可间接测定这些金属离子。钙离子的测定就可采用此法。

在沉淀 Ca^{2+} 时,为了获得颗粒较大的晶形沉淀,并保证 Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 有 1:1 的关系,必须选择适当的沉淀条件。通常是在 Ca^{2+} 的试液中先加盐酸酸化,

再加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。由于 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在酸性溶液中大部分以 HC_2O_4^- 存在, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度很小, 此时即使 Ca^{2+} 浓度相当大, 也不会生成 CaC_2O_4 沉淀。将加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 后的溶液滴加稀氨水。由于 H^+ 逐渐被中和, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度缓缓增加, 就可以生成粗颗粒结晶的 CaC_2O_4 沉淀。最后应控制溶液的 pH 在 3.5 ~ 4.5 之间(甲基橙显黄色)并继续保温约 30 min 使沉淀陈化。这样不仅可避免 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 $(\text{CaOH})_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀的生成, 而且所得 CaC_2O_4 沉淀又便于过滤和洗涤。放置冷却后, 过滤、洗涤, 将 CaC_2O_4 溶于稀硫酸中, 即可用 KMnO_4 标准溶液滴定热溶液中与 Ca^{2+} 定量结合的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。

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

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



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

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

(1) 避免 Cl^- 存在下所发生的诱导反应(参阅 § 6 - 3);

(2) 由于滴定过程中生成黄色的 Fe^{3+} , 达到终点时, 微过量的 KMnO_4 所呈现的粉红色将不易分辨, 以致影响终点的正确判断。在溶液中加入磷酸后, PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 生成无色的 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_3^{3-}$ 配离子, 就可使终点易于观察。

有机物的测定 在强碱性溶液中, 过量 KMnO_4 能定量地氧化某些有机物。例如 KMnO_4 与甲酸的反应为



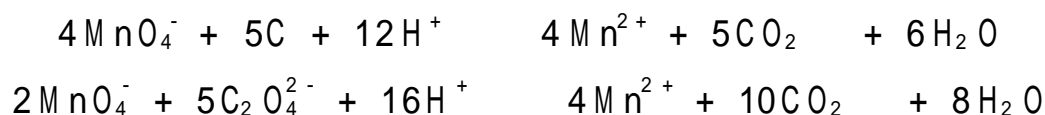
待反应完成后, 将溶液酸化, 用还原剂标准溶液(亚铁离子标准溶液)滴定溶液中所有的高价态的锰, 使之还原为 $\text{Mn}(\quad)$, 计算出消耗的还原剂的物质的量。用同样方法, 测出反应前一定量碱性 KMnO_4 溶液相当于还原剂的物质的量, 根据二者之差即可计算出甲酸的含量。

若将溶液连同沉淀放置过夜以进行陈化, 则不必保温, 但对 Mg 含量高的试样, 陈化不宜过久, 以免 Mg 后沉淀。

用此法还可测定葡萄糖、酒石酸、柠檬酸、甲醛等的含量。

水样中化学耗氧量(COD) 的测定 COD 是量度水体受还原性物质 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 及一定量过量的 KMnO_4 溶液, 置沸水浴中加热, 使其中的还原性物质氧化。用一定过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液还原剩余的 KMnO_4 溶液, 再以 KMnO_4 标准溶液返滴定剩余的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液。本法适用于地表水、地下水、饮用水和生活污水中 COD 的测定。由于 Cl^- 对此法有干扰, 含 Cl^- 高的工业废水中 COD 的测定, 要采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法(见下一节)。

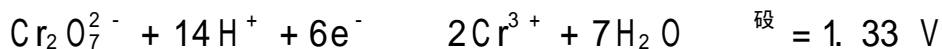
反应式为



§ 6 - 7 重铬酸钾法

概 述

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性条件下与还原剂作用, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 得到 6 个电子而被还原成 Cr^{3+} :



可见, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化能力比 KMnO_4 稍弱些, 但它仍是一种较强的氧化剂。用重铬酸钾法(potassium dichromate method)能测定许多无机物和有机物。此法只能在酸性条件下使用, 它的应用范围比 KMnO_4 法窄些。但它具有如下的优点: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 易于提纯, 可以准确称取一定质量干燥纯净的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 直接配制成一定浓度的标准溶液, 不必再进行标定; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液相当稳定, 只要保存在密闭容器中, 浓度可长期保持不变; 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中, 在室温下不受 Cl^- 还原作用的影响, 可在 HCl 溶液中进行滴定。

COD 为 chemical oxygen demand 的简称。用 KMnO_4 法测定时称为 COD_{Mn} , 或称为“高锰酸盐指数”。

还原性物质主要有各种有机物(如有机酸、腐殖酸、脂肪酸、糖类化合物、可溶性淀粉等)以及还原性无机物质(如亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等)。

重铬酸钾法也有直接法和间接法之分。对一些有机试样,常在其 H_2SO_4 溶液中加入过量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液,加热至一定温度,冷后稀释,再用 Fe^{2+} (一般用硫酸亚铁铵)标准溶液返滴定。这种间接方法可以用于电镀液中有机物的测定。

应用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液进行滴定时,常用氧化还原指示剂,例如二苯胺磺酸钠或邻苯氨基苯甲酸等。

应该指出, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 有毒,使用时应注意废液的处理,以免污染环境。

应用示例

铁的测定 重铬酸钾法测定铁是利用下列反应:



试样(铁矿石等)一般用 HCl 溶液加热分解。在热的浓 HCl 溶液中,将铁还原为亚铁,然后用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定。铁的还原方法与高锰酸钾法测定铁相同。但在测定步骤上有如下不同之点:

(1) 重铬酸钾的电极电位与氯的电极电位相近,因此在 HCl 溶液中进行滴定时,不会因氧化 Cl^- 而发生误差,因而滴定时不需加入 MnSO_4 。

(2) 滴定时需要采用氧化还原指示剂,如用二苯胺磺酸钠作指示剂。终点时溶液由绿色(Cr^{3+} 的颜色)突变为紫色或紫蓝色。已知二苯胺磺酸钠变色时的 $E_{\text{In}}^{\text{硫}} = 0.84 \text{ V}$ (表 6 - 2)。如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对按 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{硫}} = 0.68 \text{ V}$ 计算,则滴定至 99.9% 时的电极电位为

$$\begin{aligned} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{硫}} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= 0.68 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{99.9}{0.1} \\ &= 0.86 \text{ V} \end{aligned}$$

可见,当滴定进行至 99.9% 时,电极电位已超过指示剂变色的电位 ($> 0.84 \text{ V}$), 滴定终点将过早到达。为了减少终点误差,需要在试液中加入 H_3PO_4 , 使 Fe^{3+} 生成无色的稳定的 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ 配位阴离子,这样既消除了 Fe^{3+} 离子的黄色影响,又降低了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电极电位。例如在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 与 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{硫}} = 0.51 \text{ V}$, 从而避免了过早氧化指示剂。

水样中化学耗氧量的测定 在酸性介质中以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为氧化剂,测定水样

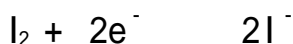
电镀液中若含无机酸和盐类,要测定其中的有机酸(如苯甲酸、柠檬酸等),就不能用酸碱滴定法进行滴定。如用重铬酸钾法,即可快速测定。

中化学耗氧量的方法记作 COD_{Cr} 。(见 GB 11914—1989)

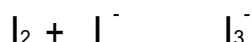
§ 6 - 8 碘量法

概 述

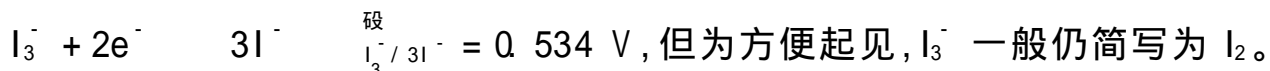
碘量法(iodometric methods)是利用 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性来进行滴定的分析方法。其半电池反应为



由于固体 I_2 在水中的溶解度很小($0.00133 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),故实际应用时通常将 I_2 溶解在 KI 溶液中,此时 I_2 在溶液中以 I_3^- 形式存在:



半电池反应为



由 $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ 电对的条件电极电位或标准电极电位可见, I_2 是一种较弱的氧化剂,能与较强的还原剂[如 $\text{Sn}(\quad)$, $\text{Sb}(\quad)$ 、 As_2O_3 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 等]作用,例如:



因此可用 I_2 标准溶液直接滴定这类还原性物质,这种方法称为直接碘量法(direct iodimetry)。另一方面, I^- 为一中等强度的还原剂,能被一般氧化剂(如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 H_2O_2 、 KIO_3 等)定量氧化而析出 I_2 ,例如:

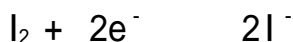


析出的 I_2 可用还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定:



因而可间接测定氧化性物质,这种方法称为间接碘量法(indirect iodimetry)。

直接碘量法的基本反应是

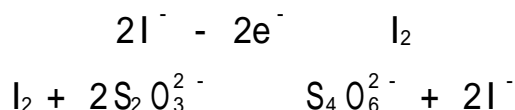


由于 I_2 的氧化能力不强,能被 I_2 氧化的物质有限,而且受溶液中 H^+ 浓度的影响较大,所以直接碘量法的应用受到一定的限制。

但是,凡能与 KI 作用定量地析出 I_2 的氧化性物质及能与过量 I_2 在碱性介

质中作用的有机物质,都可用间接碘量法测定。

间接碘量法的基本反应为

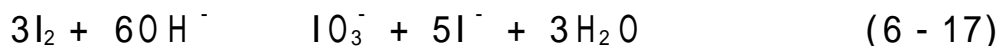


I_2 与硫代硫酸钠定量反应生成连四硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$)。

应该注意, I_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应须在中性或弱酸性溶液中进行。因为在碱性溶液中,会同时发生如下反应:



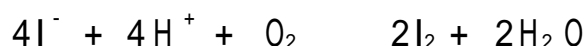
而使氧化还原过程复杂化。而且在较强的碱性溶液中, I_2 会发生歧化反应:



会给测定带来误差。

如果需要在弱碱性溶液中滴定 I_2 ,应用 Na_3AsO_3 代替 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

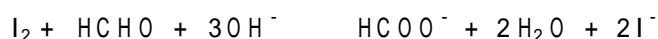
因为 I_2 具有挥发性,容易挥发损失; I^- 在酸性溶液中易为空气中氧所氧化:



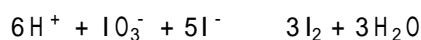
此反应在中性溶液中进行极慢,但随溶液中 H^+ 浓度增加而加快,若直接受阳光照射,反应速度增加更快。所以碘量法一般在中性或弱酸性溶液中及低温($< 25^\circ\text{C}$)下进行滴定。 I_2 溶液应保存于棕色密闭的容器中。在间接碘量法中,氧化析出的 I_2 必须立即进行滴定,滴定最好在碘量瓶中进行。为了减少 I^- 与空气的接触,滴定时不应剧烈摇荡。

碘量法的终点常用淀粉指示剂来确定。在有少量 I^- 存在下, I_2 与淀粉反应形成蓝色吸附配合物,根据蓝色的出现或消失来指示终点。在室温及少量 I^- ($0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)存在下,该反应的灵敏度为 $[\text{I}_2] = 0.5 \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 无 I^- 时,反应的灵敏度降低。反应的灵敏度还随溶液温度升高而降低(50 $^\circ\text{C}$ 时

例如甲醛在碱性溶液中被过量 I_2 氧化为甲酸盐:



反应完全后以 HCl 酸化,然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定过量的 I_2 。在碱性溶液中, I_2 虽可发生反应(6-17),但在酸化后仍将重新析出 I_2 :



在较强酸性溶液中, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 易分解,因此在较强酸性溶液中滴定时,应注意搅拌,不使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 局部过浓,以减少 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解所造成的误差。

的灵敏度只有 25 时的 1/10)。乙醇及甲醇的存在均降低其灵敏度(醇含量超过 50% 的溶液不产生蓝色,小于 5% 的无影响)。

淀粉溶液应用新鲜配制的,若放置过久,则与 I_2 形成的配合物不呈蓝色而呈紫红色。这种紫红色吸附配合物在用 $Na_2S_2O_3$ 滴定时褪色慢,终点不敏锐。

碘量法用的标准溶液主要有硫代硫酸钠和碘标准溶液两种,现分述如下。

硫代硫酸钠标准溶液

硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)一般都含有少量杂质,如 S、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、NaCl 等,同时还容易风化、潮解,因此不能直接配制成准确浓度的溶液,只能先配制成近似浓度的溶液,然后再标定。

$Na_2S_2O_3$ 溶液浓度不稳定,容易改变,因为:

(1) 溶解的 CO_2 的作用:在稀酸($pH < 4.6$)溶液中含有 CO_2 时,会促使 $Na_2S_2O_3$ 分解:



此分解作用一般在配成溶液的最初十天内发生。

(2) 空气中 O_2 的作用:



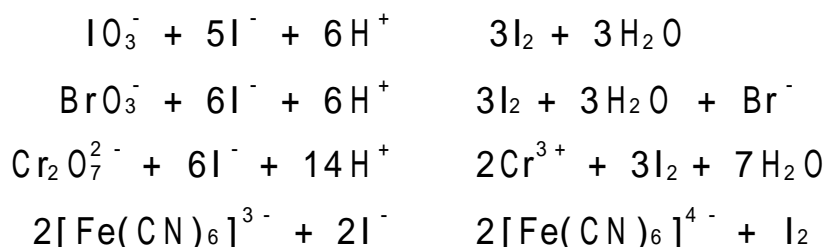
(3) 细菌的作用:



此作用是使 $Na_2S_2O_3$ 分解的主要原因。

因此,配制 $Na_2S_2O_3$ 溶液时,为了赶去水中的 CO_2 和杀死细菌,应用新煮沸并冷却了的蒸馏水,并加入少量 Na_2CO_3 (约 0.02%) 使溶液呈微碱性,有时为了避免细菌的作用,加入少量 HgI_2 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。为了避免日光促进 $Na_2S_2O_3$ 的分解,溶液应保存在棕色瓶中,放置暗处,经 8~14 天再标定。长期保存的溶液,隔 1~2 个月标定一次,若发现溶液变浑,应弃去重配。

标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的基准物质有纯碘, KIO_3 、 $KBrO_3$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $K_3[Fe(CN)_6]$, 纯铜等。这些物质除纯碘外,都能与 KI 反应而析出 I_2 :





析出的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ 。这些标定方法是间接碘量法的应用。标定时应注意以下几点:

(1) 基准物(如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)与 KI 反应时,溶液的酸度愈大,反应速率愈快,但酸度太大时, I^- 容易被空气中的 O_2 氧化,所以在开始滴定时,酸度一般以 $0.8 \sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为宜。

(2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KI 的反应速度较慢,应将溶液在暗处放置一定时间(5 min),待反应完全后再以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定。

KIO_3 与 KI 的反应快,不需要放置。

(3) 在以淀粉作指示剂时,应先以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至溶液呈浅黄色(大部分 I_2 已作用),然后加入淀粉溶液,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液继续滴定至蓝色恰好消失,即为终点。淀粉指示剂若加入太早,则大量的 I_2 与淀粉结合成蓝色物质,这一部分碘就不容易与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应,因而使滴定发生误差。

滴定至终点后,再经过几分钟,溶液又会出现蓝色,这是由于空气氧化 I^- 所引起的。

碘标准溶液

用升华法制得的纯碘,可以直接配制标准溶液。但通常是用市售的纯碘先配制成近似浓度的溶液,然后再进行标定。

由于碘几乎不溶于水,但能溶于 KI 溶液,所以配制溶液时应加入过量 KI 。

碘溶液应避免与橡皮等有机物接触,也要防止见光、遇热,否则浓度将发生变化。

标准碘溶液的浓度,可借与已知浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液比较而求得。也可用 As_2O_3 (俗名砒霜,剧毒!)作基准物来标定。 As_2O_3 难溶于水,但易溶于碱性溶液中,生成亚砷酸盐:



亚砷酸与碘的反应是可逆的:



反应应在微碱性溶液中(加入 NaHCO_3 使溶液的 $\text{pH} \approx 8$)进行。

应用示例

硫化钠总还原能力的测定 在弱酸性溶液中, I_2 能氧化 H_2S :



这是用直接碘量法测定硫化物。为了防止 S^{2-} 在酸性条件下生成 H_2S 而损失, 在测定时应用移液管加硫化钠试液于过量酸性碘溶液中, 反应完毕后, 再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液回滴多余的碘。硫化钠中常含有 Na_2SO_3 及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等还原性物质, 它们也与 I_2 作用, 因此测定结果实际上是硫化钠的总还原能力。

其他能与酸作用生成 H_2S 的试样(例如某些含硫的矿石, 石油和废水中的硫化物, 钢铁中的硫, 以及有机物中的硫等, 都可使其转化为 H_2S), 可用镉盐或锌盐的氨溶液吸收它们与酸反应时生成的 H_2S , 然后用碘量法测定其中的含硫量。

硫酸铜中铜的测定 二价铜盐与 I^- 的反应如下:



析出的碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 就可计算出铜的含量。

上述反应是可逆的, 为了促使反应实际上趋于完全, 必须加入过量的 KI 。由于 CuI 沉淀强烈地吸附 I_2 , 会使测定结果偏低。

如果加入 KSCN , 使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN 沉淀:



则不仅可以释放出被 CuI 吸附的 I_2 , 而且反应时再生出来的 I^- 可与未作用的 Cu^{2+} 反应。这样, 就可以使用较少的 KI 而能使反应进行得更完全。但是 KSCN 只能在接近终点时加入, 否则 SCN^- 可能被氧化而使结果偏低。

为了防止铜盐水解, 反应必须在酸性溶液中进行(一般控制 pH 在 3~4 之间)。酸度过低, 反应速度慢, 终点拖长; 酸度过高, 则 I^- 被空气氧化为 I_2 的反应被 Cu^{2+} 催化而加速, 使结果偏高。又因大量 Cl^- 与 Cu^{2+} 配合, 因此应用 H_2SO_4 而不用 HCl (少量 HCl 不干扰)溶液。(见国家标准 GB 665—1988)

矿石(铜矿等)、合金、炉渣或电镀液中的铜, 也可应用碘量法测定。对于固体试样, 可选用适当的溶剂溶解后, 再用上述方法测定。但应注意防止其他共存离子的干扰, 例如试样常含有 Fe^{3+} , 由于 Fe^{3+} 能氧化 I^- :

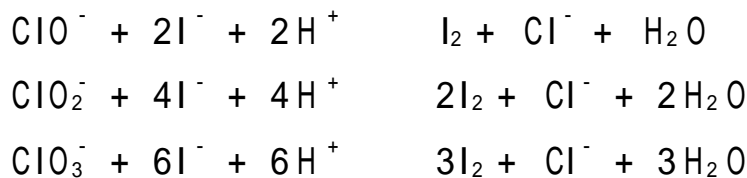


故它干扰铜的测定。若加入 NH_4HF_2 , 可使 Fe^{3+} 生成稳定的 FeF_6^{3-} 配位离子, 使 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电极电位降低, 从而可防止 Fe^{3+} 氧化 I^- 。 NH_4HF_2 还可控制溶液的酸度, 使 pH 约为 3~4。

漂白粉中有效氯的测定 漂白粉的主要成分是 $\text{CaCl}(\text{OCl})$, 其他还有 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 及 CaO 等。漂白粉的质量以有效氯(能释放出来的氯量)来衡

量,用 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 溶液中,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



有机物的测定 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。例如抗坏血酸、巯基乙酸、四乙基铅及安乃近药物等。抗坏血酸(即维生素 C)是生物体中不可缺少的维生素之一。它具有抗坏血病的功能,它也是衡量蔬菜、水果品质的常用指标之一。抗坏血酸分子中的烯醇基具有较强的还原性,能被 I_2 定量氧化成二酮基:



用直接碘量法可滴定抗坏血酸。从反应式看在碱性溶液中有利于反应向右进行,但碱性条件会使抗坏血酸被空气中氧所氧化,也造成 I_2 的歧化反应。(见国家标准 GB 15347—1994)

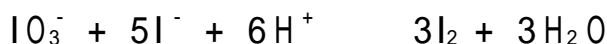
间接碘量法更广泛地应用于有机物的测定中。例如在葡萄糖的碱性试液中,加入一定量过量的 I_2 标准溶液,被 I_2 氧化后的反应为



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

费休法测定微量水分

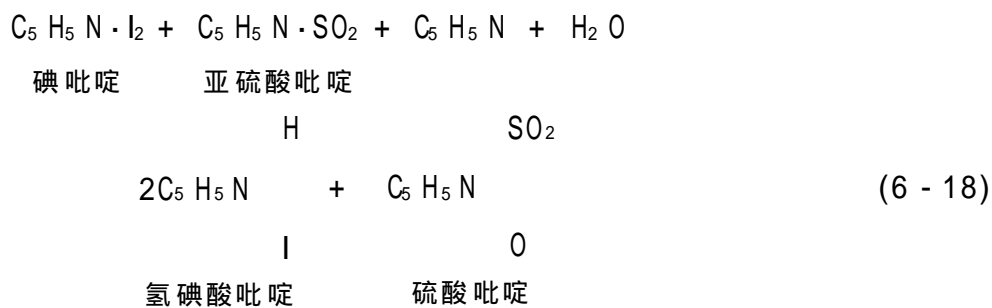
卡尔·费休于 1935 年提出的用碘量法测定微量水分的方法,长期以来被广泛应用于无机物和有机物中水分的测定。近年来,虽可用气相色谱法测定水分,但对难于气化物质中的微量水分,费休法仍为较好而灵敏的测定方法。

费休法的基本原理是利用 I_2 氧化 SO_2 时,需要定量的水参加反应:

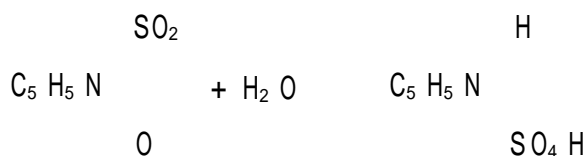


但此反应是可逆的,要使反应向右进行,需要加入适当的碱性物质以中和反应后生成的酸。

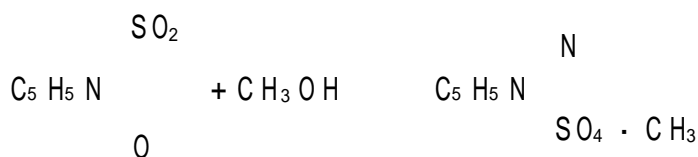
采用吡啶 (C₅ H₅ N) 作溶剂可满足此要求, 此时反应进行如下:



生成的硫酸吡啶很不稳定, 能与水发生副反应, 消耗一部分水而干扰测定:



若有甲醇存在, 则硫酸吡啶可生成稳定的甲基硫酸氢吡啶:

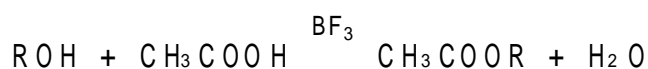


使反应(6-18)能顺利地向右进行。

由上述可知, 滴定时的标准溶液是含有 I₂、SO₂、C₅H₅N 及 CH₃OH 的混合溶液。此溶液称为费休试剂。

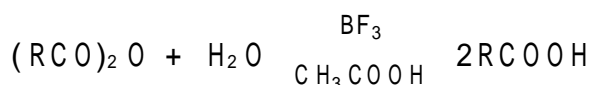
费休试剂具有 I₂ 的棕色, 与 H₂O 反应时, 棕色立即褪去, 当溶液中出现棕色时, 即到达滴定的终点。对于微量水分的测定, 根据颜色判断终点不够灵敏, 最常使用电化学方法来指示终点。

此法不仅可用于水分测定, 而且根据反应中生成或消耗的水分量, 也可用来间接测定某些有机功能团。例如醇类以 BF₃ 为催化剂进行酯化时反应如下:



以费休试剂滴定生成的水分, 即可测定醇类(羟基)的含量。此法同样也可用来测定羧酸, 羰基化合物(醛和酮)等。

酸酐于 BF₃ 存在下, 迅速水解:



加入一定过量的水, 反应后, 用费休试剂滴定过量的 H₂O, 也可测得酸酐的含量。

费休法主要优点是应用范围广, 测定速度快。其缺点是试剂不稳定, 标准溶液对水的滴定度下降较快。最近提出的改进试剂是在其他成分不变的情况下, 用乙二醇单甲醚代替甲醇, 这就扩大了试剂的适用范围, 减少了有干扰的副反应。(见国家标准 GB 606—1988)

§ 6 - 9 其他氧化还原滴定法

硫酸铈法

硫酸高铈 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 是一种强氧化剂,但要在酸度较高的溶液中使用,因在酸度较低的溶液中 Ce^{4+} 易水解。 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的电极电位决定于酸的浓度和阴离子的种类(见附录八)。因为在 HClO_4 中 Ce^{4+} 不形成配合物,在其他酸中 Ce^{4+} 都可能与相应的阴离子如 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等形成配合物,所以在分析上 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 在 HClO_4 或 HNO_3 溶液中比在 H_2SO_4 溶液中使用得更为广泛。

在 H_2SO_4 介质中, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的条件电极电位介于 KMnO_4 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之间,能用 KMnO_4 法测定的物质,一般也能用硫酸铈法(cerium sulphate)测定。与高锰酸钾法相比,硫酸铈法具有如下的特点:

(1) Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 时,只有一个电子的转移:



在还原过程中不生成中间价态的产物,反应简单,没有诱导反应。能在多种有机物(如醇类、甘油、醛类等)存在下测定 Fe^{2+} 而不发生诱导氧化。

(2) 能在较大浓度的盐酸中滴定还原剂。

(3) 可由易于提纯的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 直接配制标准溶液,不必进行标定。铈的标准溶液很稳定,放置较长时间或加热煮沸也不易分解,而且铈不像在重铬酸钾法中六价铬那样有毒,因此在废液处理上较为方便。

(4) 在酸度较低($< 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时,磷酸有干扰,它可能生成磷酸高铈沉淀。

(5) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液呈橙黄色, Ce^{3+} 无色,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 滴定无色溶液时,可用它自身作指示剂,但灵敏度不高。由于 Ce^{4+} 的橙黄色随温度升高而加深,所以在热溶液中滴定时终点变色较明显。如用邻二氮杂菲-亚铁作指示剂,则终点时变色敏锐,效果更好。

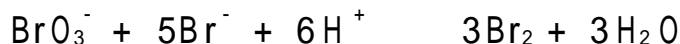
溴酸钾法

溴酸钾法(potassium bromate)是用 KBrO_3 作氧化剂的滴定方法。 KBrO_3 在酸性溶液中是一种强氧化剂,其半电池反应式为



$$\overset{\text{酸}}{\text{BrO}_3^-} / \text{Br}_2 = +1.44 \text{ V}$$

但 KBrO_3 本身和还原剂的反应进行得很慢,实际上常在 KBrO_3 标准溶液中加入过量 KBr (或在滴定前加入 KBr),当溶液酸化时, BrO_3^- 即氧化 Br^- 而析出游离溴:



此游离 Br_2 能氧化还原性物质。

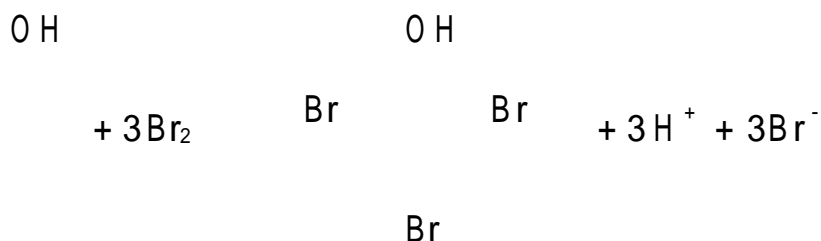


溴酸钾法也可用来直接测定一些能与 KBrO_3 迅速反应的物质。例如欲测定矿石中锑的含量,可将矿样溶解,将 $\text{Sb}(\text{III})$ 还原为 $\text{Sb}(\text{III})$,在 HCl 溶液中以甲基橙为指示剂,用 KBrO_3 标准溶液滴定,至溶液有微过量的 Br_2 时,甲基橙被氧化而褪色,即为终点。



此外,此法还可用来直接测定 $\text{As}(\text{III})$, $\text{Sn}(\text{II})$, $\text{Ti}(\text{III})$ 及联氨(N_2H_4)等。

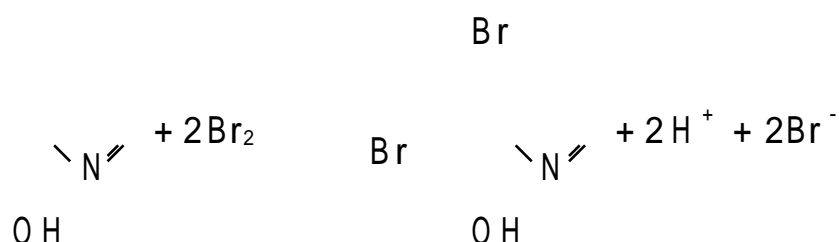
溴酸钾法常与碘量法配合使用,即用过量的 KBrO_3 标准溶液与待测物质作用,过量的 KBrO_3 在酸性溶液中与 KI 作用,析出游离 I_2 ,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定之。这种间接溴酸钾法在有机物分析中应用较多。特别是利用 Br_2 的取代反应可测定许多芳香族化合物,例如苯酚的测定就是利用苯酚与溴的反应:



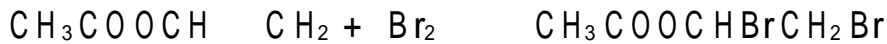
测定苯酚时可于苯酚试液中加已知过量的 $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$ 标准溶液,以 HCl 溶液酸化后, KBrO_3 与 KBr 反应产生一定量的游离 Br_2 ,此 Br_2 与苯酚进行上述反应。待反应完成后,使多余的 Br_2 与 KI 作用,置换出相当量的 I_2 ,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。从加入的 KBrO_3 量中减去剩余量,即可计算出试样中苯酚的含量。

应用相同方法还可测定甲酚、间苯二酚及苯胺等。

由于 8-羟基喹啉能定量沉淀许多金属离子,因而可用溴酸钾法测定沉淀中 8-羟基喹啉的含量,从而间接测定金属含量。8-羟基喹啉与 Br_2 的反应为



含双键的有机化合物,能与溴迅速发生加成反应,利用这一特性可测定不饱和有机物的含量,例如测定醋酸乙烯:



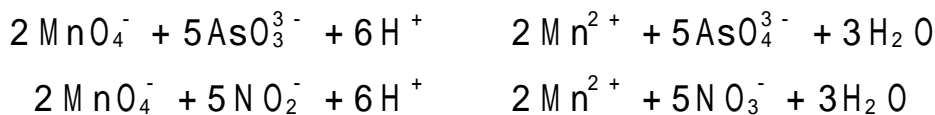
还可测定丙烯酸酯类等。但是用 Br_2 处理多种不饱和化合物时,常有副反应(如取代、水解)发生,干扰简单的加成反应。

溴酸钾很容易从水溶液中再结晶提纯,因此可用直接法配制准确浓度的标准溶液,不必进行标定。也可用基准物(如 As_2O_3)或用间接碘量法标定溴酸钾的标准溶液。

亚砷酸钠 - 亚硝酸钠法

亚砷酸钠 - 亚硝酸钠法(sodium arsenite - sodium nitrate)是使用 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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- ,然后用 Na_3AsO_3 - NaNO_2 混合溶液滴定,反应如下:



单独用 Na_3AsO_3 溶液滴定 MnO_4^- ,在 H_2SO_4 介质中, $\text{Mn}(\text{O})$ 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, $\text{Mn}(\text{O})$ 可定量地还原为 $\text{Mn}(\text{O})$,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-} 能加速反应进行。测量结果也较准确。 Na_3AsO_3 - NaNO_2 混合溶液对锰的滴定度需用锰的标样来确定。

§ 6 - 10 氧化还原滴定结果的计算

滴定分析的计算方法已在第三章滴定分析中作了介绍。氧化还原滴定的计算主要依据氧化还原反应中被测物与滴定剂间的化学计量关系,即由滴定反应中被测物与滴定剂间的化学计量数比(或物质的量之比)求出。现举数例加以说明。

例 1 用 25.00 mL KMnO_4 溶液恰能氧化一定量的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,而同量 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又恰能被 20.00 mL 0.2000 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中和,求 KMnO_4 溶液的浓度。

解:由反应式 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 可知化学计量关系为

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

故

$$c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot \frac{m_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$$

即

$$m_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot \frac{5 M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{2}$$

在酸碱反应中, $n_{\text{KOH}} = n_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}$

$$c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$$

即

$$m_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

已知两次作用的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量相同,而 $V_{\text{KMnO}_4} = 25.00 \text{ mL}$

$$V_{\text{KOH}} = 20.00 \text{ mL}, c_{\text{KOH}} = 0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故

$$c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \times \frac{5}{2} \cdot \frac{M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{1000} = c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot \frac{M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{1000}$$

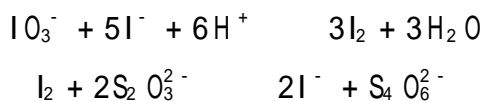
即

$$c_{\text{KMnO}_4} \times 25.00 \text{ mL} \times \frac{5}{2000} = 0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ mL} \times \frac{1}{1000}$$

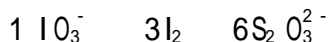
$$c_{\text{KMnO}_4} = 0.06400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例2 以 KIO_3 为基准物采用间接碘量法标定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度。若滴定时,欲将消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积控制在 25 mL 左右,问应当称取 KIO_3 多少克?

解:反应式为



由上式知道化学计量关系是



因此

$$n_{\text{IO}_3^-} = \frac{1}{6} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$n_{\text{KIO}_3} = \frac{1}{6} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{1}{6} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$= \frac{1}{6} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.000417 \text{ mol}$$

应称取 KIO_3 的量为

$$m_{\text{KIO}_3} = n_{\text{KIO}_3} \cdot M_{\text{KIO}_3} = 0.000417 \text{ mol} \times 214.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0892 \text{ g}$$

例3 0.1000 g 工业甲醇,在 H_2SO_4 溶液中与 25.00 mL $0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液作用。反应完成后,以邻苯氨基苯甲酸作指示剂, $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定剩余的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,用去 10.00 mL。求试样中甲醇的质量分数。

解:在 H_2SO_4 介质中,甲醇被过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化成 CO_2 和 H_2O :

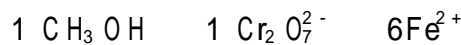


过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,以 Fe^{2+} 溶液滴定,其反应如下:



与 CH_3OH 作用的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的物质的量应为加入的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的总物质的量减去与 Fe^{2+} 作用的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的物质的量。

由反应可知:



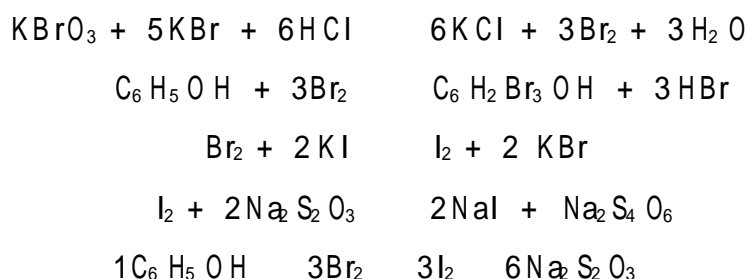
因此

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}, \quad n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{1}{6} n_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$\begin{aligned} w_{\text{CH}_3\text{OH}} &= \frac{(c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} - \frac{1}{6} c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}}) \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{m_{\text{试样}}} \\ &= [(25.00 \text{ mL} \times 0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - \frac{1}{6} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10.00 \text{ mL}) \times 10^{-3} \text{ L} \times \\ &\quad 32.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}] / 0.1000 \text{ g} \\ &= 0.0801 = 8.01\% \end{aligned}$$

例4 称取苯酚试样 0.5015 g,用 NaOH 溶液溶解后,用水准确稀释至 250.0 mL,移取 25 mL 试液于碘量瓶中,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,使未反应的 Br_2 还原并析出定量的 I_2 ,然后用 $0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 $0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,用去 40.20 mL。计算试样中苯酚的质量分数。

解:有关反应式如下:



因此

$$n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = \frac{1}{6} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

故

$$\begin{aligned} W_{\text{苯酚}} &= \frac{\frac{1}{6} \times c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times [V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}{m_s \times \frac{25.00}{250.0}} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{1}{6} \times 0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (40.20 - 15.02) \times 10^{-3} \text{ L} \times 94.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.5015 \text{ g} \times \frac{25.00}{250.0}} \times 100\% \\ &= 79.60\% \end{aligned}$$

思考题

1. 处理氧化还原反应平衡时,为什么要引入条件电极电位?外界条件对条件电极电位有何影响?

2. 为什么银还原器(金属银浸于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中)只能还原 Fe^{3+} 而不能还原 $\text{Ti}(\text{IV})$? 试由条件电极电位的大小加以说明。

3. 如何判断氧化还原反应进行的完全程度?是否平衡常数大的氧化还原反应都能用于氧化还原滴定中?为什么?

4. 影响氧化还原反应速率的主要因素有哪些?如何加速反应的完成?

5. 解释下列现象:

(1) 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。如继续加氯水, CCl_4 层的紫色消失而呈红褐色。

(2) 虽然 $\frac{E_{\text{I}_2/\text{I}^-}}{2} > \frac{E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}}$, 从电位的大小看,应该 I_2 氧化 Cu^+ , 但是 Cu^{2+} 却能将 I^- 氧化为 I_2 。

(3) 用 KMnO_4 溶液滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 时,滴入 KMnO_4 溶液的红色褪去的速度由慢到快。

(4) Fe^{2+} 的存在加速 KMnO_4 氧化 Cl^- 的反应。

(5) 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度时,是使用间接碘量法。能否用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液直接滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液?为什么?

6. 哪些因素影响氧化还原滴定的突跃范围的大小?如何确定化学计量点时的电极电位?

7. 氧化还原滴定中,可用哪些方法检测终点?氧化还原指示剂为什么能指示滴定终点?

8. 氧化还原滴定之前,为什么要进行预处理?对预处理所用的氧化剂或还原剂有哪些要求?

9. 某溶液含有 FeCl_3 及 H_2O_2 。写出用 KMnO_4 法测定其中 H_2O_2 及 Fe^{3+} 的步骤,并说明测定中应注意哪些问题。

10. 测定软锰矿中 MnO_2 含量时,在 HCl 溶液中 MnO_2 能氧化 I^- 析出 I_2 , 可以用碘量法测定 MnO_2 的含量,但 Fe^{3+} 有干扰。实验说明,用磷酸代替 HCl 时, Fe^{3+} 无干扰,何故?

11. 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。实验说明, 加入 NH_4HF_2 以使溶液的 $\text{pH} \approx 3.3$, 此时铁和砷的干扰都消除, 为什么?

12. 拟定分别测定一混合试液中的 Cr^{3+} 及 Fe^{3+} 的分析方案。

习 题

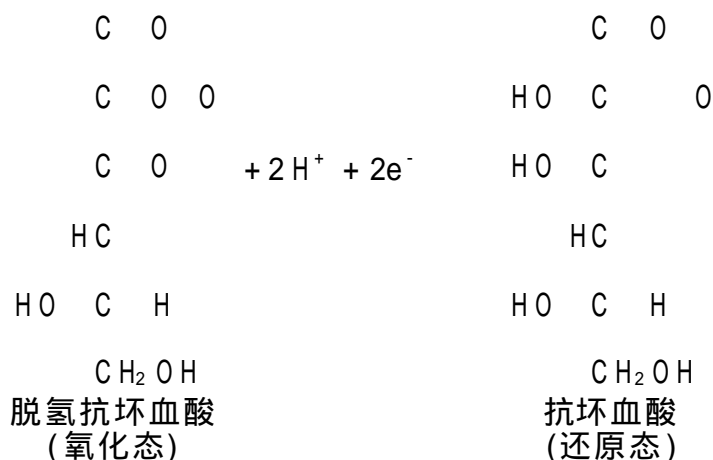
1. 计算在 H_2SO_4 介质中, H^+ 浓度分别为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中 $\text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+}$ 电对的条件电极电位。(忽略离子强度的影响, 已知 $E^\ominus = 1.00 \text{ V}$)

答: $1.00 \text{ V}, 0.88 \text{ V}$

2. 根据 $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$ 和 Hg_2Cl_2 的溶度积计算 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ 。如果溶液中 Cl^- 浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ 电对的电位为多少?

答: $0.274 \text{ V}, 0.392 \text{ V}$

3. 找出以下半反应的条件电极电位。(已知 $E^\ominus = 0.390 \text{ V}$, $\text{pH} = 7$, 抗坏血酸 $\text{p}K_{a_1} = 4.10$, $\text{p}K_{a_2} = 11.79$)



(提示: 半反应为 $\text{D} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{H}_2$, 能斯特方程式为 $E = E^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{D}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{A}]}$, 设 $c = [\text{D}]$, 找出二元酸的分布系数)

答: $+0.062 \text{ V}$

4. 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中用 Fe^{3+} 溶液滴定 Sn^{2+} 时, 计算: (1) 此氧化还原反应的平衡常数及化学计量点时反应进行的程度; (2) 滴定的电位突跃范围。在此滴定中应选用什么指示剂? 用所选指示剂时滴定终点是否和化学计量点一致?

答: 2.0×10^{18} , Fe^{3+} 有 99.999 9% 被还原为 Fe^{2+} ; $0.23 \text{ V} \sim 0.50 \text{ V}$, $E_{\text{eq}} = 0.32 \text{ V}$

5. 计算 $\text{pH} = 10.0$, $c_{\text{NH}_3} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中 $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ 电对的条件电极电位(忽略离子强度的影响)。已知锌氨配离子的各级累积稳定常数为: $\lg \beta_1 = 2.27$, $\lg \beta_2 = 4.61$, $\lg \beta_3 = 7.01$, $\lg \beta_4 = 9.06$; NH_4^+ 的离解常数为 $K_a = 10^{-9.25}$ 。

答: -0.903 V

6. 在酸性溶液中用高锰酸钾法测定 Fe^{2+} 时, KMnO_4 溶液的浓度是 $0.02484 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求用(1) Fe ; (2) Fe_2O_3 ; (3) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 表示的滴定度。

答: $0.006937 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $0.009917 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $0.03453 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

7. 称取软锰矿试样 0.500 0 g, 在酸性溶液中将试样与 0.670 0 g 纯 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 充分反应, 最后以 $0.020\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定剩余的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 至终点时消耗 30.00 mL。计算试样中 MnO_2 的质量分数。

答: 60.86 %

8. 称取褐铁矿试样 0.400 0 g, 用 HCl 溶解后, 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定。若所用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积(以 mL 为单位)与试样中 Fe_2O_3 的质量分数相等。求 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液对铁的滴定度。

答: $0.002\ 798\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

9. 盐酸羟氨($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)可用溴酸钾法和碘量法测定。量取 20.00 mL KBrO_3 溶液与 KI 反应, 析出的 I_2 用 $0.102\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 需用 19.61 mL。1 mL KBrO_3 溶液相当于多少毫克的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$?

答: $1.158\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$

10. 称取含 KI 之试样 1.000 g, 溶于水。加 10 mL $0.050\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KIO_3 溶液处理, 反应后煮沸驱尽所生成的 I_2 , 冷却后, 加入过量 KI 溶液与剩余的 KIO_3 反应。析出的 I_2 需用 21.14 mL $0.100\ 8\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定。计算试样中 KI 的质量分数。

答: 12.03 %

11. 将 1.000 g 钢样中的铬氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 加入 25.00 mL $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO_4 标准溶液, 然后用 $0.018\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液 7.00 mL 回滴剩余的 FeSO_4 溶液。计算钢样中铬的质量分数。

答: 3.24 %

12. 10.00 mL 市售 H_2O_2 (相对密度 1.010) 需用 36.82 mL $0.024\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定, 计算试液中 H_2O_2 的质量分数。

答: 0.744 %

13. 称取铜矿试样 0.600 0 g, 用酸溶解后, 控制溶液的 pH 为 3~4, 用 20.00 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点。1 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 0.004 175 g KBrO_3 。计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的准确浓度及试样中 Cu_2O 的质量分数。

答: $0.150\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 35.78 %

14. 现有硅酸盐试样 1.000 g, 用重量法测定其中铁及铝时, 得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 沉淀共重 0.500 0 g。将沉淀溶于酸并将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 后, 用 $0.033\ 33\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定至终点时用去 25.00 mL。试样中 FeO 及 Al_2O_3 的质量分数各为多少?

答: 35.92 %, 10.08 %

15. 称取含有 As_2O_3 与 As_2O_5 的试样 1.500 g, 处理为含 AsO_3^{3-} 和 AsO_4^{3-} 的溶液。将溶液调节为弱碱性, 以 $0.050\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 再用 $0.300\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 消耗 30.00 mL。计算试样中 As_2O_3 与 As_2O_5 的质量分数。

提示: 弱碱性时滴定三价砷, 反应如下:

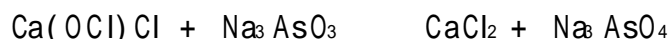


在酸性介质中,反应如下:



答:9.89%, 22.98%

16. 漂白粉中的“有效氯”可用亚砷酸钠法测定:



现有含“有效氯”29.00%的试样0.3000g,用25.00mL Na_3AsO_3 溶液恰能与之作用。每毫升 Na_3AsO_3 溶液含多少克的砷?又同样质量的试样用碘法测定,需要 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液(1mL 0.01250g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)多少毫升?

答:0.003677g·mL⁻¹, 49.02mL

17. 分析某一种不纯的硫化钠,已知其中除含 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 外,还含有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,取此试样10.00g配成500mL溶液。

(1) 测定 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的总量时,取试样溶液25.00mL,加入装有50mL 0.05250mol·L⁻¹ I_2 溶液及酸的碘量瓶中,用0.1010mol·L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定多余的 I_2 ,计用去16.91mL。

(2) 测定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的含量时,取50mL试样溶液,用 ZnCO_3 悬浮液沉淀除去其中的 Na_2S 后,取滤液的一半,用0.05000mol·L⁻¹ I_2 溶液滴定其中的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 计用去5.65mL。

由上述实验结果计算原试样中 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数,并写出其主要反应。

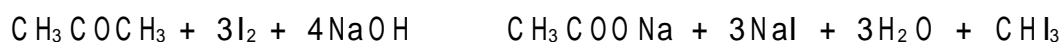
答:71.48%, 28.1%

18. 化学耗氧量(COD)的测定。今取废水样100.0mL用 H_2SO_4 酸化后,加入25.00mL 0.01667mol·L⁻¹ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,以 Ag_2SO_4 为催化剂,煮沸一定时间,待水样中还原性物质较完全地氧化后,以邻二氮杂菲-亚铁为指示剂,用0.1000mol·L⁻¹ FeSO_4 溶液滴定剩余的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,用去15.00mL。计算废水样中化学耗氧量,以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示。

答:80.06 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

19. 称取丙酮试样1.000g,定容于250mL容量瓶中,移取25.00mL于盛有 NaOH 溶液的碘量瓶中,准确加入50.00mL 0.05000mol·L⁻¹ I_2 标准溶液,放置一定时间后,加 H_2SO_4 调节溶液呈弱酸性,立即用0.1000mol·L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定过量的 I_2 ,消耗10.00mL。计算试样中丙酮的质量分数。

提示:丙酮与碘的反应为



漂白粉可用 $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ 表示,其中次氯酸根有漂白作用,遇酸可放出具有氧化能力的“有效氯”:



ZnCO_3 与 Na_2S 反应如下:



答: 38.71%

20. 称取含有 Na_2S 和 Sb_2S_5 试样 0.2000 g, 溶解后, 使 Sb 全部变为 SbO_3^{3-} 后, 在 NaHCO_3 介质中以 $0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ I_2 溶液滴定至终点, 消耗 20.00 mL; 另取同样质量的试样溶于酸后, 将产生的 H_2S 完全吸收于含有 70.00 mL 相同浓度 I_2 溶液中, 以 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定过量的 I_2 溶液, 消耗 10.00 mL。计算试样中 Na_2S 和 Sb_2S_5 的质量分数。

答: 3.90%, 20.20%

21. 称取含有 PbO 和 PbO_2 的混合试样 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, 此时 $\text{Pb}(\quad)$ 被还原为 $\text{Pb}(\quad)$, 将溶液中和后, 使 Pb^{2+} 定量沉淀为 PbC_2O_4 。过滤, 将滤液酸化, 以 $0.04000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定, 用去 10.00 mL。沉淀用酸溶解后, 用相同浓度 KMnO_4 溶液滴定至终点, 消耗 30.00 mL。计算试样中 PbO 及 PbO_2 的质量分数。

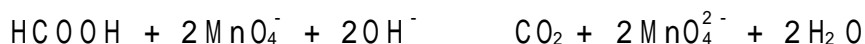
答: 36.18%, 19.38%

22. 试剂厂生产的试剂 $\text{FeCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 根据国家标准 GB 1621—1979 规定其一级品含量不少于 96.0%, 二级品含量不少于 92.0%。为了检查质量, 称取 0.5000 g 试样, 溶于水, 加浓 HCl 溶液 3 mL 和 KI 2g, 最后用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 18.17 mL 滴定至终点。计算说明该试样符合哪级标准?

答: 98.23%, 属于一级品

23. 移取 20.00 mL HCOOH 和 HOAc 的混合试液, 以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定至终点时, 共消耗 25.00 mL。另取上述试液 20.00 mL, 准确加入 $0.02500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 强碱性溶液 75.00 mL。使 KMnO_4 与 HCOOH 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 全部还原为 Mn^{2+} , 剩余的 Fe^{2+} 溶液用上述 KMnO_4 标准溶液滴定至终点, 消耗 24.00 mL。计算试液中 HCOOH 和 HOAc 的浓度各为多少?

提示: 在碱性溶液中反应为



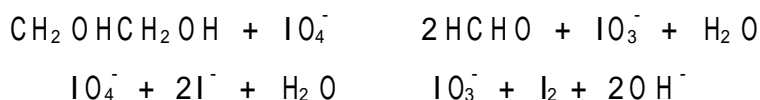
酸化后的反应为



答: $0.03438 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $0.09065 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

24. 移取一定体积的乙二醇试液, 用 50.00 mL 高碘酸钾溶液处理, 待反应完全后, 将混合溶液调节至 pH 为 8.0, 加入过量 KI , 释放出的 I_2 以 $0.05000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚砷酸盐溶液滴定至终点, 消耗 14.30 mL, 已知 50.00 mL 该高碘酸钾的空白溶液在 pH 为 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。计算试液中含乙醇的质量 (mg)。

提示: 反应式为





答:80.07 mg

25. 甲酸钠(HCOONa)和KMnO₄在中性介质中按下述反应式反应:



称取HCOONa试样0.5000g,溶于水后,在中性介质中加入过量的0.06000 mol·L⁻¹ KMnO₄溶液50.00 mL,过滤除去MnO₂沉淀,以H₂SO₄酸化溶液后,用0.1000 mol·L⁻¹ H₂C₂O₄溶液滴定过量的KMnO₄至终点,消耗25.00 mL。计算试样中HCOONa的质量分数。

答:40.80%

26. 在仅含有Al³⁺的水溶液中,加NH₃-NH₄Ac缓冲溶液使pH为9.0,然后加入稍过量的8-羟基喹啉,使Al³⁺定量地生成喹啉铝沉淀:



将沉淀过滤并洗去过量的8-羟基喹啉,然后将沉淀溶于HCl溶液中,用15.00 mL 0.1238 mol·L⁻¹ KBrO₃-KBr标准溶液处理,产生的Br₂与8-羟基喹啉发生取代反应。待反应完全后,再加入过量的KI,使其与剩余的Br₂反应生成I₂:

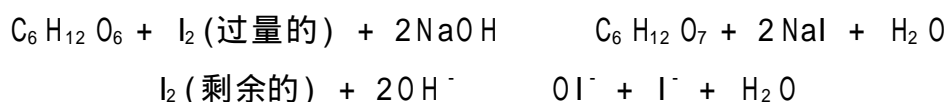


最后用0.1028 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃标准溶液滴定析出的I₂,用去5.45 mL。计算试液中铝的质量(以mg表示)。

答:23.80 mg

27. 用碘量法测定葡萄糖的含量。准确称取10.00 g试样溶解后,定容于250 mL容量瓶中,移取50.00 mL试液于碘量瓶中,加入0.05000 mol·L⁻¹ I₂溶液30.00 mL(过量的),在搅拌下加入40 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液,摇匀后,放置暗处20 min。然后加入0.5 mol·L⁻¹ HCl 8 mL,析出的I₂用0.1000 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃溶液滴定至终点,消耗9.96 mL。计算试样中葡萄糖的质量分数。

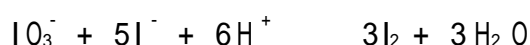
提示:反应式如下:



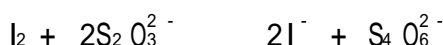
剩余的IO₃⁻在碱性条件下发生歧化反应:



经酸化后又析出I₂:



最后用Na₂S₂O₃溶液滴定析出的I₂:



答:9.03%

重量分析法和沉淀滴定法 (Gravimetry and Precipitation Titrimetry)

- § 7 - 1 重量分析概述
- § 7 - 2 重量分析对沉淀的要求
- § 7 - 3 沉淀完全的程度与影响沉淀溶解度的因素
- § 7 - 4 影响沉淀纯度的因素
- § 7 - 5 沉淀的形成与沉淀的条件
- § 7 - 6 重量分析的计算和应用示例
- § 7 - 7 沉淀滴定法概述
- § 7 - 8 银量法滴定终点的确定

在为数众多的化学反应中,有一类能生成沉淀的反应,如恰当利用这类沉淀反应可以定量测定试样中的某些组分,因而构成重量分析法的基础之一;另外还建立了沉淀滴定法,本章对这两种基于沉淀反应的分析方法分别予以讨论。

§ 7 - 1 重量分析概述

重量分析法(或称重量分析)是用适当方法先将试样中的待测组分与其他组分分离,然后用称量的方法测定该组分的含量。待测组分与试样中其他组分分离的方法,常用的有下面两种。

1. 沉淀法

这种方法是使待测组分生成难溶化合物沉淀下来,然后测定沉淀的质量。根据沉淀的质量算出待测组分的含量。例如,测定试液中 SO_4^{2-} 含量时,在试液中加入过量 BaCl_2 溶液,使 SO_4^{2-} 完全生成难溶的 BaSO_4 沉淀,经过滤、洗涤、干燥后,称量 BaSO_4 的质量,从而计算试液中硫酸根离子的含量。

2. 汽化法

这种方法适用于挥发性组分的测定。一般是用加热或蒸馏等方法使被测组分转化为挥发性物质逸出,然后根据试样质量的减轻来计算试样中该组分的含量;或用吸收剂将逸出的该组分的气体全部吸收,根据吸收剂质量的增加来计算该组分的含量。例如,要测定氯化钡晶体($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中结晶水的含量,可将一定质量的氯化钡试样加热,使水分逸出,根据氯化钡质量的减轻算出试样的含湿量。也可以用吸湿剂(如高氯酸镁)吸收逸出的水分,根据吸湿剂质量的增加来计算试样的含湿量。

上述两种方法都是根据称得的质量来计算试样中待测组分的含量。重量分析中的全部数据都是由分析天平称量得来的。在分析过程中一般不需要基准物质和由容量器皿引入的数据,因而没有这方面的误差。对于高含量组分的测定,重量分析比较准确,一般测定的相对误差不大于 0.1%。对高含量的硅、磷、钨、稀土元素等试样的精确分析,至今仍常使用重量分析方法。但重量法的不足之处是操作较烦,费时较多,不适于生产中的控制分析,对低含量组分的测定误差较大。

上述两种方法中以沉淀法应用较多,现主要讨论沉淀法。

在沉淀法各步骤中,最重要的一步是进行沉淀反应,其中如沉淀剂的选择与用量,沉淀反应的条件,如何减少沉淀中杂质等都会影响分析结果的准确度。因此重量分析法的重点是关于沉淀反应的讨论。

§ 7 - 2 重量分析对沉淀的要求

在重量分析中,沉淀是经过烘干或灼烧后再称量的。例如在 SO_4^{2-} 的测定中,以 BaCl_2 为沉淀剂,生成 BaSO_4 沉淀(称为沉淀形式),该沉淀在灼烧过程中不发生化学变化,最后称量 BaSO_4 的质量,计算 SO_4^{2-} 含量, BaSO_4 又是称量形式。有些情况下,由于在烘干或灼烧过程中可能发生化学变化,使沉淀转化成另一种物质,例如在测定 Mg^{2+} 时,沉淀形式是 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,灼烧后所得的称量形式却是 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

对沉淀形式和称量形式分别提出以下要求。

对沉淀形式的要求

(1) 沉淀要完全,沉淀的溶解度要小。

例如测定 Ca^{2+} 时,不能用 H_2SO_4 为沉淀剂,因为 CaSO_4 的溶解度比较大 ($K_{\text{sp}} = 2.45 \times 10^{-5}$),沉淀作用不可能完全。实际上常采用草酸铵作为沉淀剂,使 Ca^{2+} 生成溶解度很小的 CaC_2O_4 ($K_{\text{sp}} = 1.78 \times 10^{-9}$) 沉淀。

(2) 沉淀要纯净,尽量避免混进杂质,并应易于过滤和洗涤。

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

非晶形沉淀。例如 $\text{Al}(\text{OH})_3$,体积庞大疏松,表面积很大,吸附杂质的机会较多,洗涤较困难,过滤也费时,因此测定 Al^{3+} 时,虽然 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解度很小,但是最好不用氨水作沉淀剂,现常采用有机沉淀剂,如 8 - 羟基喹啉。当不得不采用非晶形沉淀的沉淀形式时,则必须选择适当的沉淀条件以满足对沉淀形式的要求。

(3) 易转化为称量形式。

对称量形式的要求

(1) 组成必须与化学式完全符合,这是对称量形式最重要的要求。显然,如果组成与化学式不完全符合,则无法计算分析结果。例如磷钼酸铵虽然是一种溶解度很小的晶形沉淀,但由于它的组成不定,不能利用它作为测定 PO_4^{3-} 的称

量形式,通常采取磷钼酸喹啉作为测定 PO_4^{3-} 的称量形式。

(2) 称量形式要稳定,不易吸收空气中的水分和二氧化碳,在干燥、灼烧时不易分解等,否则就不适于用作称量形式。例如由 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 灼烧后得到 CaO 就不宜作为称量形式。

(3) 称量形式的摩尔质量尽可能地大,则少量的待测组分可以得到较大量的称量物质,因而提高分析灵敏度,减少称量误差。

沉淀剂的选择

应根据上述对沉淀的要求来考虑沉淀剂的选择。此外,还要求沉淀剂应具有较好的选择性,即要求沉淀剂只能和待测组分生成沉淀,而与试液中的其他组分不起作用。例如,丁二酮肟和 H_2S 都可沉淀 Ni^{2+} ,但在测定 Ni^{2+} 时常选用前者。又如沉淀锆离子时,选用在盐酸溶液中与锆有特效反应的苦杏仁酸作沉淀剂,这时即使有钛、铁、钒、铝、铬等十多种离子存在,也不发生干扰。

此外,还应尽可能选用易挥发或易灼烧除去的沉淀剂。这样,沉淀中带有的沉淀剂即使未经洗净,也可以借烘干或灼烧而除去。一些铵盐和有机沉淀剂都能满足这项要求。

许多有机沉淀剂的选择性较好,而且组成固定,易于分离和洗涤,简化了操作,加快了分析速度,称量形式的摩尔质量也较大,因此在沉淀分离中,有机沉淀剂的应用日益广泛。

§ 7 - 3 沉淀完全的程度与影响沉淀溶解度的因素

利用沉淀反应进行重量分析时,沉淀反应是否进行完全,可以根据反应达到平衡后,溶液中未被沉淀的待测组分的量来衡量。显然,难溶化合物的溶解度小,沉淀有可能完全;否则,沉淀就不完全。在重量分析中,为了满足定量分析的要求,必须考虑影响沉淀溶解度的各种因素,以便选择和控制沉淀的条件。

沉淀平衡,溶度积

难溶化合物 MA 在饱和溶液中的平衡可表示为



式中 $\text{MA}_{(\text{固})}$ 表示固态的 MA ,在一定温度下它的活度积 K_{ap} 是一常数,即

$$(a_{\text{M}^+}) \times (a_{\text{A}^-}) = K_{\text{ap}} \quad (7 - 2)$$

式中 a_{M^+} 和 a_{A^-} 是 M^+ 和 A^- 两种离子的活度, 活度与浓度的关系是

$$a_{M^+} = (\gamma_{M^+}) [M^+] \quad (7-3)$$

$$a_{A^-} = (\gamma_{A^-}) [A^-]$$

式中 γ_{M^+} 和 γ_{A^-} 是两种离子的活度系数, 它们与溶液中离子强度有关。将式 (7-3) 代入式 (7-2) 得

$$[M^+][A^-](\gamma_{M^+})(\gamma_{A^-}) = K_{ap} \quad (7-4)$$

在纯水中 MA 的溶解度很小, 则

$$[M^+] = [A^-] = S_0 \quad (7-5)$$

$$[M^+][A^-] = S_0^2 = K_{sp} \quad (7-6)$$

上二式中的 S_0 是在很稀的溶液内, 没有其他离子存在时 MA 的溶解度, 由 S_0 所得的溶度积 K_{sp} 非常接近于活度积 K_{ap} 。一般溶度积表中所列的 K_{sp} 是在很稀的溶液中没有其他离子存在时的数值。实际上溶解度是随其他离子存在的情况不同而变化的。因此溶度积 K_{sp} 只在一定条件下才是一个常数。如果溶液中的离子浓度变化不太大, 溶度积数值在数量级上一般不发生改变。所以在稀溶液中, 仍常用离子浓度乘积来研究沉淀的情况。如果溶液中的电解质浓度较大 (例如以后将讨论的盐效应对沉淀溶解度的影响), 就必须用式 (7-4) 来考虑沉淀的情况。

在一定温度下, 难溶电解质在纯水中都有其一定的溶度积, 其数值的大小是由难溶电解质本身的性质所决定的。外界条件变化, 例如酸度的变化、配位剂的存在等, 都将使金属离子浓度或沉淀剂浓度发生变化, 因而影响沉淀的溶解度和溶度积。这和配位滴定中, 外界条件变化引起金属离子或配位剂浓度变化, 因而影响稳定常数的情况相似。

影响沉淀溶解度的因素

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

共同离子效应 (common ion effect) 若要沉淀完全, 溶解损失应尽可能小。对重量分析来说, 沉淀溶解损失的量不超过一般称量的精确度 (0.2 mg), 即处于允许的误差范围之内。但一般沉淀很少能达到这要求。例如, 用 $BaCl_2$ 使 SO_4^{2-} 沉淀成 $BaSO_4$, $K_{sp, BaSO_4} = 8.7 \times 10^{-11}$, 当加入 $BaCl_2$ 的量与 SO_4^{2-} 的量符合化学计量关系时, 在 200 mL 溶液中溶解的 $BaSO_4$ 质量为

$$8.7 \times 10^{-11} \times 233 \times \frac{200}{1000} = 0.0004 \text{ g} = 0.4 \text{ mg}$$

溶解所损失的量已超过重量分析的要求。

但是,如果加入过量的 BaCl_2 ,则可利用共同离子效应来降低 BaSO_4 的溶解度。若沉淀达到平衡时,过量的 $[\text{Ba}^{2+}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,可计算出 200 mL 溶液中溶解的 BaSO_4 的质量:

$$\frac{8.7 \times 10^{-11}}{0.01} \times 233 \times \frac{200}{1000} = 4.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.0004 \text{ mg}$$

显然,这已远小于允许溶解损失的质量,可以认为沉淀已经完全。

因此,在进行重量分析确定沉淀剂用量时,常加入过量沉淀剂,利用共同离子效应来降低沉淀的溶解度,以使沉淀完全。沉淀剂过量的程度,应根据沉淀剂的性质来确定。若沉淀剂不易挥发,应过量少些,如过量 20% ~ 50%;若沉淀剂易挥发除去,则可过量多些,甚至过量 100%。

必须指出,沉淀剂决不能加得太多,否则可能发生其他影响(如盐效应、配位效应等),反而使沉淀的溶解度增大。

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

发生盐效应的原因是由于离子的活度系数与溶液中加入的强电解质的种类和浓度有关,当强电解质的浓度增大到一定程度时,离子强度增大而使离子活度系数明显减小。但在一定温度下, K_{sp} 是常数,因而 $[\text{M}^+][\text{A}^-]$ 必然要增大,致使沉淀的溶解度增大。因此在利用共同离子效应降低沉淀溶解度时,应考虑到盐效应的影响,即沉淀剂不能过量太多。

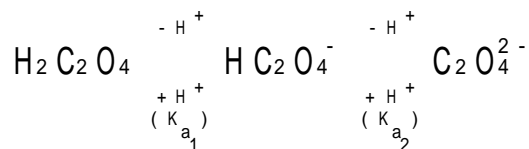
应该指出,如果沉淀本身的溶解度很小,一般来讲,盐效应的影响很小,可以不予考虑。只有当沉淀的溶解度比较大,而且溶液的离子强度很高时,才考虑盐效应的影响。

酸效应 溶液的酸度对沉淀溶解度的影响,称为酸效应。酸效应的发生主要是由于溶液中 H^+ 浓度的大小对弱酸、多元酸或难溶酸离解平衡的影响。若沉淀是强酸盐,如 BaSO_4 、 AgCl 等,其溶解度受酸度影响不大。若沉淀是弱酸或多元酸盐[如 CaC_2O_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]或难溶酸(如硅酸、钨酸)以及许多与有机沉淀剂形成的沉淀,则酸效应就很显著。

酸效应可用草酸钙为例来说明。在草酸钙的饱和溶液中

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_{\text{sp}, \text{CaC}_2\text{O}_4} \quad (7-7)$$

草酸是二元酸,在溶液中具有下列平衡:



在不同酸度下,溶液中存在的沉淀剂的总浓度 $[\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{总}}$ 应为

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

能与 Ca^{2+} 形成沉淀的是 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,而

$$\frac{[\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{总}}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} \quad (7-8)$$

式中的 $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})}$ 是草酸的酸效应系数,其意义和EDTA的酸效应系数完全一样。

将式(7-8)代入式(7-7)即得

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{总}} = K_{\text{sp}, \text{CaC}_2\text{O}_4} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} = K_{\text{sp}, \text{CaC}_2\text{O}_4} \quad (7-9)$$

式中 $K_{\text{sp}, \text{CaC}_2\text{O}_4}$ 是在一定酸度条件下草酸钙的溶度积,称为条件溶度积。利用条件溶度积可以计算不同酸度下草酸钙的溶解度。

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_{\text{sp}} = K_{\text{sp}} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} \quad (7-10)$$

通过计算可知,沉淀的溶解度随溶液酸度增加而增加,在 $\text{pH} = 2$ 时 CaC_2O_4 的溶解损失已超过重量分析要求。若要符合允许误差,则沉淀反应需在 $\text{pH} = 4 \sim 6$ 的溶液中进行。

配位效应 若溶液中存在配位剂,它能与生成沉淀的离子形成配合物,则它会使沉淀溶解度增大,甚至不产生沉淀,这种现象称为配位效应。例如用 Cl^- 沉淀 Ag^+ 时,



若溶液中有氨水,则 NH_3 能与 Ag^+ 配位,形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子,因而 AgCl 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中的溶解度比在纯水中的溶解度大40倍。如果氨水的浓度足够大,则不能生成 AgCl 沉淀。又如 Ag^+ 溶液中加入 Cl^- ,最初生成 AgCl 沉淀,但若继续加入过量的 Cl^- ,则 Cl^- 能与 AgCl 配位成 AgCl_2^- 和 AgCl_3^{2-} 等配离子,而使 AgCl 沉淀逐渐溶解。 AgCl 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中的溶解度

比在纯水中的溶解度小,这时共同离子效应是主要的。若 $[Cl^-]$ 增到 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,则 AgCl 的溶解度超过纯水中的溶解度,此时配位效应的影响已超过共同离子效应;若 $[Cl^-]$ 更大,则由于配位效应起主要作用, AgCl 沉淀就可能不出现。因此用 Cl^- 沉淀 Ag^+ 时,必须严格控制 Cl^- 浓度。应该指出,配位效应使沉淀溶解度增大的程度与沉淀的溶度积和形成配合物的稳定常数的相对大小有关。形成的配合物越稳定,配合效应越显著,沉淀的溶解度越大。

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

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

温度的影响 溶解一般是吸热过程,绝大多数沉淀的溶解度随温度升高而增大。

溶剂的影响 大部分无机物沉淀是离子型晶体,在有机溶剂中的溶解度比在纯水中要小。例如在 CaSO_4 溶液中加入适量乙醇,则 CaSO_4 的溶解度就大大降低。

沉淀颗粒大小和结构的影响 同一种沉淀,在相同质量时,颗粒越小,其总表面积越大,溶解度越大。因为小晶体比大晶体有更多的角、边和表面,处于这些位置的离子受晶体内离子的吸引力小,又受到溶剂分子的作用,容易进入溶液中,所以小颗粒沉淀的溶解度比大颗粒的大。在沉淀形成后,常将沉淀和母液一起放置一段时间进行陈化,使小晶体逐渐转变为大晶体,有利于沉淀的过滤与洗涤。陈化还可使沉淀结构发生转变,由初生成时的结构转变为另一种更稳定的结构,溶解度就大为减小。例如,初生成的 CoS 是 型, $K_{\text{sp},\text{CoS}(\text{)}} = 4 \times 10^{-21}$,放置后转变成 型, $K_{\text{sp},\text{CoS}(\text{)}} = 2 \times 10^{-25}$ 。

§ 7 - 4 影响沉淀纯度的因素

在重量分析中,要求获得纯净的沉淀。但当沉淀从溶液中析出时,会或多

L. 休哈, S. 柯特尔里著. 分析化学中的溶液平衡. 周锡顺等译. 北京: 人民教育出版社, 1979. 243 ~ 245

陈化将在“沉淀条件的选择”中讨论。

或少地夹杂溶液中的其他组分,使沉淀玷污。因此,必须了解影响沉淀纯度的各种因素,找出减少杂质的方法,以获得合乎重量分析要求的沉淀。

共 沉 淀

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

表面吸附 由于沉淀表面离子电荷的作用力未完全平衡,因而在沉淀表面上产生了一种自由力场,特别是在棱边和顶角,自由力场更显著。于是溶液中带相反电荷的离子被吸引到沉淀表面上,形成第一吸附层。沉淀吸附离子时,优先吸附与沉淀中的离子相同的,或大小相近、电荷相等的离子,或能与沉淀中的离子生成溶解度较小的物质的离子。例如,加过量 BaCl_2 到 H_2SO_4 的溶液中,生成 BaSO_4 沉淀后,溶液中有 Ba^{2+} 、 H^+ 、 Cl^- 存在,沉淀表面上的 SO_4^{2-} 因电场引力将强烈地吸引溶液中的 Ba^{2+} ,形成第一吸附层,使晶体沉淀表面带正电荷。然后它又吸引溶液中带负电荷的离子,如 Cl^- ,构成电中性的双电层,如图 7-1 所示。如果在上述溶液中,除 Cl^- 外尚有 NO_3^- ,则因 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解度比 BaCl_2 小,第二层优先吸附的将是 NO_3^- ,而不是 Cl^- 。此外,由于带电荷多的高价离子静电引力强,也易被吸附,因此对这些离子应设法除去或掩蔽。沉淀吸附杂质的量还与下列因素有关:



图 7-1 晶体表面吸附示意图

沉淀的总表面积: 沉淀的总表面积越大,吸附杂质就越多。因此应创造条件使晶形沉淀的颗粒增大或使非晶形沉淀的结构适当紧密些,以减小总表面积,从而减小吸附杂质的量。

杂质离子的浓度: 溶液中杂质离子的浓度越大, 吸附现象越严重, 但当浓度增大到一定程度, 增加的吸附量将减小, 而在稀溶液中杂质的浓度增加, 吸附量的增多就很明显。

温度: 吸附与解吸是可逆过程, 吸附是放热过程, 所以增高溶液温度, 沉淀吸附杂质的量将会减少。

混晶 如果试液中的杂质与沉淀具有相同的晶格, 或杂质离子与构晶离子具有相同的电荷和相近的离子半径, 杂质将进入晶格排列中形成混晶, 而玷污沉淀。例如 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 和 NaNO_3 , BaSO_4 和 PbSO_4 等。只要有符合上述条件的杂质离子存在, 它们就会在沉淀过程中取代形成沉淀的构晶离子而进入到沉淀内部, 这时用洗涤或陈化的方法净化沉淀, 效果不显著。为减免混晶的生成, 最好事先将这类杂质分离除去。

吸留和包藏 吸留是被吸附的杂质机械地嵌入沉淀中。包藏常指母液机械地包藏在沉淀中。这些现象的发生, 是由于沉淀剂加入太快, 使沉淀急速生长, 沉淀表面吸附的杂质来不及离开就被随后生成的沉淀所覆盖, 使杂质或母液被吸留或包藏在沉淀内部。这类共沉淀不能用洗涤的方法将杂质除去, 可以借改变沉淀条件、陈化或重结晶的方法来减免。

从带入杂质方面来看共沉淀现象对分析测定是不利的, 但可利用这一现象富集分离溶液中的某些微量成分。

后 沉 淀

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

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

获得纯净沉淀的措施

(1) 采用适当的分析程序和沉淀方法: 如果溶液中同时存在含量相差很大的两种离子, 需要沉淀分离, 为了防止含量少的离子因共沉淀而损失, 应该先沉淀含量少的离子。例如分析烧结菱镁矿 (含 MgO 90% 以上, CaO 1% 左右) 时, 应该先沉淀 Ca^{2+} 。由于 Mg^{2+} 含量太大不能采用一般的草酸铵沉淀 Ca^{2+} 方法, 否则 MgC_2O_4 共沉淀严重。但可在大量乙醇介质中用稀硫酸将 Ca^{2+} 沉淀成

CaSO₄而分离。此外,对一些离子采用均相沉淀法 或选用适当的有机沉淀剂,也可以减免共沉淀。

(2) 降低易被吸附离子的浓度:对于易被吸附的杂质离子,必要时应先分离除去或加以掩蔽。为了减小杂质浓度,一般都是在稀溶液中进行沉淀。但对一些高价离子或含量较多的杂质,就必须加以分离或掩蔽。例如,将 SO₄²⁻ 沉淀成 BaSO₄ 时,溶液中若有较多的 Fe³⁺、Al³⁺ 等离子,就必须加以分离或掩蔽。

(3) 针对不同类型的沉淀,选用适当的沉淀条件(见下节)。

(4) 在沉淀分离后,用适当的洗涤剂洗涤沉淀。

(5) 必要时进行再沉淀(或称二次沉淀),即将沉淀过滤、洗涤、溶解后,再进行一次沉淀。再沉淀时由于杂质浓度大为减低,共沉淀现象也可以减免。

§ 7 - 5 沉淀的形成与沉淀的条件

为了获得纯净且易于分离和洗涤的沉淀,必须了解沉淀形成的过程和选择适当的沉淀条件。

沉淀的形成

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

聚集速率(或称为“形成沉淀的初始速率”)主要由沉淀时的条件所决定,其中最重要的是溶液中生成沉淀物质的过饱和度。聚集速率与溶液的相对过饱和度成正比。其经验公式表示如下:

$$v = K(Q - S) S \quad (7 - 11)$$

式中: v 为形成沉淀的初始速率(聚集速率); Q 为加入沉淀剂瞬间,生成沉淀物

质的浓度; S 为沉淀的溶解度; $Q - S$ 为沉淀物质的过饱和度; $(Q - S)/S$ 为相对过饱和度; K 为比例常数, 它与沉淀的性质、温度、溶液中存在的其他物质等因素有关。

从式(7 - 11)可清楚看出, 相对过饱和度越大, 则聚集速率越大。若要聚集速率小, 必须使相对过饱和度小, 就是要求沉淀的溶解度(S)大, 加入沉淀剂瞬间生成沉淀物质的浓度(Q)不太大, 这样就可能获得晶形沉淀。反之, 若沉淀的溶解度很小, 瞬间生成沉淀物质的浓度又很大, 则形成非晶形沉淀, 甚至形成胶体。例如, 在稀溶液中沉淀 $BaSO_4$, 通常都能获得细晶形沉淀; 若在浓溶液(如 $0.75 \sim 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中, 则形成胶状沉淀。

定向速率主要决定于沉淀物质的本性。一般极性强的盐类, 如 $MgNH_4PO_4$, $BaSO_4$, CaC_2O_4 等, 具有较大的定向速率, 易形成晶形沉淀。而氢氧化物只有较小的定向速率, 因此其沉淀一般为非晶形的。特别是高价金属离子的氢氧化物, 如 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 等, 结合的 OH^- 愈多, 定向排列愈困难, 定向速率愈小。而这类沉淀的溶解度极小, 聚集速率很大, 加入沉淀剂瞬间形成大量晶核, 使水合离子来不及脱水, 便带着水分子进入晶核, 晶核又进一步聚集起来, 因而一般都形成质地疏松、体积庞大, 含有大量水分的非晶形或胶状沉淀。二价金属离子(如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子)的氢氧化物含 OH^- 较少, 如果条件适当, 可能形成晶形沉淀。金属离子的硫化物一般都比其氢氧化物溶解度小, 因此硫化物聚集速率很大, 定向速率很小, 即使二价金属离子的硫化物, 大多数也是非晶形或胶状沉淀。

如上所述, 从很浓的溶液中析出 $BaSO_4$ 时, 可以得到非晶形沉淀; 而从很稀的热溶液中析出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价金属离子的氢氧化物并经过放置后, 也可能得到晶形沉淀。因此, 沉淀的类型, 不仅决定于沉淀的本质, 也决定于沉淀时的条件, 若适当改变沉淀条件, 也可能改变沉淀的类型。

沉淀条件的选择

聚集速率和定向速率这两个速率的相对大小, 直接影响沉淀的类型, 其中聚集速率主要由沉淀时的条件所决定。为了得到纯净而易于分离和洗涤的晶形沉淀, 要求有较小的聚集速率, 这就应选择适当的沉淀条件。从式(7 - 11)可知, 欲得到晶形沉淀应满足下列条件:

- (1) 在适当稀的溶液中进行沉淀, 以降低相对过饱和度。
- (2) 在不断搅拌下慢慢地滴加稀的沉淀剂, 以免局部相对过饱和度太大。
- (3) 在热溶液中进行沉淀, 使溶解度略有增加, 相对过饱和度降低。同时, 温度增高, 可减少杂质的吸附。为防止因溶解度增大而造成溶解损失, 沉淀须

经冷却才可过滤。

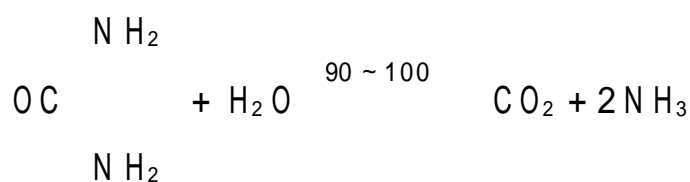
(4) 陈化(aging)。陈化就是在沉淀定量完全后,将沉淀和母液一起放置一段时间。当溶液中大小晶体同时存在时,由于微小晶体比大晶体溶解度大,溶液对大晶体已经达到饱和,而对微小晶体尚未达到饱和,因而微小晶体逐渐溶解。溶解到一定程度后,溶液对小晶体为饱和时,对大晶体则为过饱和,于是溶液中的构晶离子就在大晶体上沉积。当溶液浓度降低到对大晶体是饱和溶液时,对小晶体已不饱和,小晶体又要继续溶解。这样继续下去,小晶体逐渐消失,大晶体不断长大,最后获得粗大的晶体。

陈化作用还能使沉淀变得更纯净。这是因为大晶体的比表面较小,吸附杂质量少;同时,由于小晶体溶解,原来吸附、吸留或包藏的杂质,将重新溶入溶液中,因而提高了沉淀的纯度。

加热和搅拌可以增加沉淀的溶解速率和离子在溶液中的扩散速率,因此可以缩短陈化时间。

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

例如,为了使溶液中的 Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 能形成较粗大的晶形沉淀,可在酸性溶液中加入草酸铵(此时其主要存在形式是 HC_2O_4^- 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$),然后加入尿素,加热煮沸。尿素按下式水解:



生成的 NH_3 中和溶液中的 H^+ ,溶液的酸度逐渐降低, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度不断增加,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比较小,所以可获得粗大颗粒的 CaC_2O_4 沉淀。

也可以利用氧化还原反应进行均相沉淀。在测定 ZrO^{2+} 时,于含有 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,反应如下:



此外,还可利用酯类和其他有机化合物的水解、配合物的分解,或缓慢地合成所需的沉淀剂等方式来进行均相沉淀。

得到纯净而又易于分离的沉淀之后,还需经过过滤、洗涤、烘干或灼烧等操

作,这些环节完成得好坏也同样影响分析结果的准确度,有关过滤、洗涤、烘干、灼烧等操作的原则,详见实验教材。

§ 7 - 6 重量分析的计算和应用示例

重量分析结果的计算

重量分析是根据称量形式的质量来计算待测组分的含量。

例如,测定某试样中的硫含量时,使之沉淀为 BaSO_4 ,灼烧后称量 BaSO_4 沉淀,其质量为 0.556 2 g,则试样中的硫含量可计算如下:

$$m_{\text{S}} = m_{\text{BaSO}_4} \times \frac{M_{\text{S}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = 0.5562 \text{ g} \times \frac{32.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{233.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.07640 \text{ g}$$

在上例计算过程中,用到的待测组分的摩尔质量与称量形式的摩尔质量之比值为一常数,通常称为“化学因数”(chemical factor)或“换算因数”。在计算化学因数时,必须给待测组分的摩尔质量和(或)称量形式的摩尔质量乘以适当系数,使分子分母中待测元素的原子数目相等。下面举例说明化学因数的计算及应用。

例 1 在镁的测定中,先将 Mg^{2+} 沉淀为 MgNH_4PO_4 ,再灼烧成 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 称量。若 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 质量为 0.351 5 g,则镁的质量为多少?

解:每一个 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 分子含有两个 Mg 原子,故得

$$m_{\text{Mg}} = m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times \frac{2 M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = 0.3515 \text{ g} \times \frac{2 \times 24.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{222.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.07681 \text{ g}$$

例 2 测定磁铁矿(不纯的 Fe_3O_4)中 Fe_3O_4 含量时,将试样溶解后,将 Fe^{3+} 沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,然后灼烧为 Fe_2O_3 ,称得 Fe_2O_3 为 0.150 1 g,求 Fe_3O_4 的质量。

解:每一个 Fe_3O_4 分子含有 3 个 Fe 原子,而每一个 Fe_2O_3 分子只含 2 个 Fe 原子,所以每两个 Fe_3O_4 分子可以转化为三个 Fe_2O_3 分子。因此

$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{2 M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{3 M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 0.1501 \text{ g} \times \frac{2 \times 231.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \times 159.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1451 \text{ g}$$

若需计算待测组分在试样中的质量分数,则

$$W_{\text{待测组分}} = \frac{m_{\text{待测组分}}}{m_{\text{试样质量}}} \times 100\% = \frac{m_{\text{称量形式}} \times F}{m_{\text{试样质量}}} \times 100\%$$

式中 F 为待测组分在该换算中的化学因数。

例3 分析某铬矿(不纯的 Cr_2O_3)中的 Cr_2O_3 含量时,把 Cr 转变为 BaCrO_4 沉淀。设称取 0.500 0 g 试样,然后得 BaCrO_4 质量为 0.253 0 g。求此矿中 Cr_2O_3 的质量分数。

解:由 BaCrO_4 质量换算为 Cr_2O_3 质量的化学因数 F 为 $\frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{2 \times M_{\text{BaCrO}_4}}$

$$w_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{0.2530 \text{ g}}{0.5000 \text{ g}} \times \frac{152.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 253.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 100\% = 15.18\%$$

例4 分析不纯的 NaCl 和 NaBr 混合物时,称取试样 1.000 g,溶于水,加入沉淀剂 AgNO_3 ,得到 AgCl 和 AgBr 沉淀的质量为 0.526 0 g。若将此沉淀在氯气流中加热,使 AgBr 转变为 AgCl,再称其质量为 0.426 0 g。试样中 NaCl 和 NaBr 的质量分数各为多少?

解:设 NaCl 的质量为 x(g)。NaBr 的质量为 y(g),则

$$m_{\text{AgCl}} = x \times \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{NaCl}}} \text{ g}$$

$$m_{\text{AgBr}} = y \times \frac{M_{\text{AgBr}}}{M_{\text{NaBr}}} \text{ g}$$

$$x \times \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{NaCl}}} + y \times \frac{M_{\text{AgBr}}}{M_{\text{NaBr}}} = 0.5260 \text{ g}$$

即

$$x \times \frac{143.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{58.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + y \times \frac{187.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{102.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5260 \text{ g}$$

$$2.451x + 1.826y = 0.5260 \text{ g} \quad (1)$$

经氯气流处理后 AgCl 质量等于:

$$x \times \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{NaCl}}} + y \times \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{NaBr}}} = 0.4260 \text{ g}$$

$$x \times \frac{143.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{58.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + y \times \frac{143.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{102.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.4260 \text{ g}$$

$$2.451x + 1.393y = 0.4260 \text{ g} \quad (2)$$

联立(1)、(2)两式可得

$$x = 0.04225 \text{ g} \quad y = 0.2314 \text{ g}$$

$$w_{\text{NaCl}} = 4.23\% \quad w_{\text{NaBr}} = 23.14\%$$

应用示例

重量分析是一种准确、精密的分析方法。在此列举一些常用的或我国的国家标准(GB)规定的重量分析实例。

硫酸根的测定 测定硫酸根时一般都用 BaCl_2 将 SO_4^{2-} 沉淀成 BaSO_4 ,再灼烧,称量,但较费时。多年来,对于重量法测定 SO_4^{2-} 曾作过不少改进,力图克服其烦琐费时的缺点。

由于 BaSO_4 沉淀颗粒较细。浓溶液中沉淀时可能形成胶体; BaSO_4 不易被

一般溶剂溶解,不能进行二次沉淀,因此沉淀作用应在稀盐酸溶液中进行。溶液中不允许有酸不溶物和易被吸附的离子(如 Fe^{3+} 、 NO_3^- 等)存在。对于存在的 Fe^{3+} ,常采用 EDTA 配位掩蔽。

采用玻璃砂芯坩埚抽滤 BaSO_4 ,烘干,称量,虽然其准确度比灼烧法稍差,但可缩短分析时间。

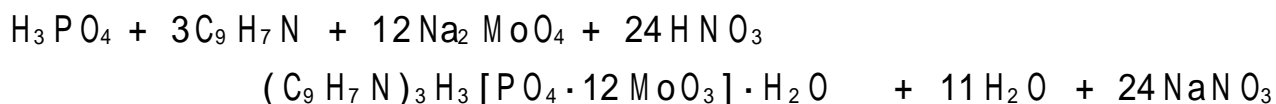
硫酸钡重量法测定 SO_4^{2-} 的方法应用很广。如铁矿中的硫和钡的含量测定(参见 GB 6730.16—1986 和 6730.29—1986),磷肥、萃取磷酸、水泥中的硫酸根和许多其他可溶硫酸盐都可用此法测定。

硅酸盐中二氧化硅的测定 硅酸盐在自然界分布很广,绝大多数硅酸盐不溶于酸,因此试样一般需用碱性熔剂熔融后,再加酸处理。此时金属元素成为离子溶于酸中,而硅酸根则大部分成胶状硅酸 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 析出,少部分仍分散在溶液中,需经脱水才能沉淀。经典方法是用盐酸反复蒸干脱水,准确度虽高,但手续麻烦,费时较久。后来多采用动物胶凝聚法,即利用动物胶吸附 H^+ 而带正电荷(蛋白质中氨基酸的氨基吸附 H^+),与带负电荷的硅酸胶粒发生胶凝而析出,但必须蒸干、才能完全沉淀。近来,有的用长碳链季铵盐,加十六烷基三甲基溴化铵(简称 CTMAB)作沉淀剂,它在溶液中成带正电荷胶粒,可以不再加盐酸蒸干,而将硅酸定量沉淀,所得沉淀疏松而易洗涤。这种方法比动物胶法优越,且可缩短分析时间。

得到的硅酸沉淀,需经高温灼烧才能完全脱水和除去带入的沉淀剂。但即使经过灼烧,一般还可能带有不挥发的杂质(如铁、铝等的化合物)。在要求较高的分析中,于灼烧、称量后,还需加氢氟酸及 H_2SO_4 ,再加热灼烧,使 SiO_2 成 SiF_4 挥发逸去,最后称量,从两次质量的差即可得纯 SiO_2 的质量。

磷的测定 如测定磷酸一铵、磷酸二铵中的有效磷,GB 10207—1988 采用磷钼酸喹啉重量法,磷酸盐用酸分解后,可能成偏磷酸 HPO_3 或次磷酸 H_3PO_2 等存在,故在沉淀前要用硝酸处理,使之全部变成正磷酸 H_3PO_4 。

磷酸在酸性溶液中(7% ~ 10% HNO_3)与钼酸钠和喹啉作用形成磷钼酸喹啉沉淀:



沉淀经过滤、烘干、除去水分后称量。

沉淀剂用喹钼柠檬酮试剂(含有喹啉、钼酸钠、柠檬酸,丙酮)。柠檬酸的作用是在溶液中与钼酸配位,以降低钼酸浓度,避免沉淀出硅钼酸喹啉(它对测定有干扰),同时防止钼酸钠水解析出 MoO_3 。丙酮的作用是使沉淀颗粒增大而疏松,便于洗涤,同时可增加喹啉的溶解度,避免其沉淀析出而干扰测定。

也可以将磷转化为磷钼酸铵沉淀,分离后,用 NaOH 溶解,以 HNO₃ 回滴过量的 NaOH,锰铁中的磷即以此法测定磷含量(参见 GB 7730.3—1997)。重量法精密度高,易获得准确结果。磷钼酸喹啉沉淀颗粒比磷钼酸铵沉淀颗粒粗些,较易过滤,但喹啉具有特殊气味,因此要求实验室通风良好。

其他 例如用四苯硼酸钠沉淀 K⁺ :



此沉淀组成恒定,可于烘干后直接称量。

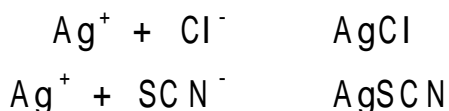
又如丁二酮肟试剂与 Ni²⁺ 生成鲜红色沉淀,该沉淀组成恒定,经烘干后称量,可得满意的测定结果。钢铁及合金中的镍即采用此法测定(参见 GB 223.25—1994)。

§ 7 - 7 沉淀滴定法概述

沉淀滴定法是以沉淀反应为基础的一种滴定分析方法。虽然能形成沉淀的反应很多,但并不是所有的沉淀反应都能用于滴定分析。用于沉淀滴定法的沉淀反应必须符合下列几个条件:

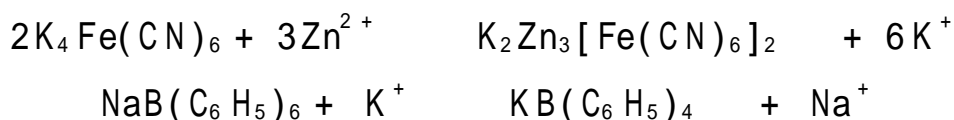
- (1) 生成的沉淀应具有恒定的组成,而且溶解度必须很小;
- (2) 沉淀反应必须迅速、定量地进行;
- (3) 能够用适当的指示剂或其他方法确定滴定的终点。

由于上述条件的限制,能用于沉淀滴定法的反应就不很多了。现主要使用生成难溶银盐的沉淀反应,例如:



这类利用生成难溶银盐反应的测定方法称为“银量法”,用银量法可以测定 Cl⁻、Br⁻、I⁻、Ag⁺、CN⁻、SCN⁻ 等离子。

在沉淀滴定法中,除了银量法外,还有利用其他沉淀反应的方法。例如, K₄[Fe(CN)₆] 与 Zn²⁺, 四苯硼酸钠 [NaB(C₆H₅)₄] 与 K⁺ 形成沉淀的反应:



都可用于滴定分析法。

现将着重讨论银量法。银量法可分为直接法和间接法。直接法是用硝酸

银标准溶液直接滴定被沉淀的物质。间接法是在待测定试液中先加入一定过量的 AgNO_3 标准溶液,再用 NH_4SCN 标准溶液来滴定剩余的 AgNO_3 溶液。

§ 7 - 8 银量法滴定终点的确定

沉淀滴定法中可以用指示剂确定终点,也可以用电位滴定确定终点。现以银量法为例,将几种确定终点的方法分别介绍如下。

摩尔法——用铬酸钾作指示剂 (Mohr Method)

以测定 Cl^- 为例,在含有 Cl^- 的中性溶液中,加入 K_2CrO_4 指示剂,用硝酸银标准溶液滴定。由于 AgCl 的溶解度比 Ag_2CrO_4 小,在用 AgNO_3 溶液滴定过程中, AgCl 首先沉淀,待 AgCl 定量沉淀后,过量一滴 AgNO_3 溶液即与 K_2CrO_4 反应,形成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀,指示终点的到达。

显然,指示剂 Ag_2CrO_4 的用量对于指示终点有较大影响。 CrO_4^{2-} 浓度过高或过低,沉淀的析出就会过早或过迟,因而产生一定的终点误差。因此要求 Ag_2CrO_4 沉淀应该恰好在滴定反应化学计量点时产生,根据溶度积原理可以求出化学计量点时 $[\text{Ag}^+] = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而产生 Ag_2CrO_4 沉淀所需的 CrO_4^{2-} 浓度为 $5.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在滴定时,由于 K_2CrO_4 呈黄色,当其浓度较高时颜色较深,不易判断砖红色沉淀的出现,因此指示剂的浓度以略低一些为好。一般滴定溶液中 CrO_4^{2-} 浓度宜控制在 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

K_2CrO_4 浓度降低后,要使 Ag_2CrO_4 析出沉淀,必须多加一些 AgNO_3 溶液。这样,滴定剂就过量了。终点将在化学计量点后出现,但由此产生的终点误差一般都小于 0.1%,可以认为不影响分析结果的准确度。但是如果溶液较稀,例如用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液滴定 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液,则终点误差可达 0.6% 左右,就会影响分析结果的准确度。在这种情况下,通常需要以指示剂的空白值对测定结果进行校正。

Ag_2CrO_4 易溶于酸,因为在酸性溶液中 CrO_4^{2-} 与 H^+ 发生如下反应:



降低了 CrO_4^{2-} 浓度,因而影响 Ag_2CrO_4 沉淀的生成。

AgNO_3 在强碱性溶液中则沉淀为 Ag_2O 。因此摩尔法只能在中性或弱碱性 ($\text{pH} = 6.5 \sim 10.5$) 溶液中进行。如果试液为酸性或强碱性,可用酚酞作指示剂,

以稀 NaOH 溶液或稀 H₂SO₄ 溶液调节至酚酞的红色刚好褪去,也可用 NaHCO₃、CaCO₃ 或 Na₂B₄O₇ 等预先中和,然后再滴定。

由于生成的 AgCl 沉淀容易吸附溶液中过量的 Cl⁻,使溶液中 Cl⁻ 浓度降低,与之平衡的 Ag⁺ 浓度增加,以致 Ag₂CrO₄ 沉淀过早产生,引入误差,故滴定时必须剧烈摇动,使被吸附的 Cl⁻ 释出。AgBr 吸附 Br⁻ 比 AgCl 吸附 Cl⁻ 严重,滴定时更要注意剧烈摇动,否则会引入较大误差。

AgI 和 AgSCN 沉淀更强烈地吸附 I⁻ 和 SCN⁻,所以摩尔法不适用于测定 I⁻ 和 SCN⁻。

能与 Ag⁺ 生成沉淀的 PO₄³⁻、AsO₃³⁻、CO₃²⁻、S²⁻ 和 C₂O₄²⁻ 等阴离子,能与 CrO₄²⁻ 生成沉淀的 Ba²⁺、Pb²⁺ 等阳离子,以及在中性或弱碱性溶液中发生水解的 Fe³⁺、Al³⁺、Bi³⁺ 和 Sn⁴⁺ 等离子,对测定都有干扰,应预先将其分离。

由于以上原因,摩尔法的应用受到一定限制。此外,它只能用来测定卤素,却不能用 NaCl 标准溶液直接滴定 Ag⁺。这是因为在 Ag⁺ 试液中加入 K₂CrO₄ 指示剂,将立即生成大量的 Ag₂CrO₄ 沉淀,而且 Ag₂CrO₄ 沉淀转变为 AgCl 沉淀的速率甚慢,使测定无法进行。

佛尔哈德法——用铁铵矾作指示剂 (Volhard Method)

含 Ag⁺ 的酸性溶液中,加入铁铵矾 [NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O] 指示剂,用 NH₄SCN 标准溶液直接进行滴定。滴定过程中首先生成白色的 AgSCN 沉淀,滴定到达化学计量点附近,Ag⁺ 浓度迅速降低,SCN⁻ 浓度迅速增加,待过量的 SCN⁻ 与铁铵矾中的 Fe³⁺ 反应生成红色 FeSCN²⁺ 配合物,即指示终点的到达。

在上述滴定过程中生成的 AgSCN 沉淀要吸附溶液中的 Ag⁺,使 Ag⁺ 浓度降低,SCN⁻ 浓度增加,以致红色的最初出现会略早于化学计量点。因此滴定过程中也需剧烈摇动,使被吸附的 Ag⁺ 释出。

此法的优点在于它可以用来直接测定 Ag⁺,并可以在酸性溶液中进行滴定。

用佛尔哈德法测定卤素时采用间接法,即先加入已知过量的 AgNO₃ 标准溶液。再以铁铵矾作指示剂,用硫氰酸铵标准溶液回滴剩余的 Ag⁺。

由于 AgSCN 的溶解度小于 AgCl 的溶解度,所以用 NH₄SCN 溶液回滴剩余的 Ag⁺ 达到化学计量点后,稍微过量的 SCN⁻ 可能与 AgCl 作用,使 AgCl 转化为 AgSCN:



如果剧烈摇动溶液,反应将不断向右进行,直至达到平衡。显然,到达终点时,

已多消耗一部分 NH_4SCN 标准溶液。为了避免上述误差,通常可采用以下两种措施:

(1) 试液中加入一定量过量的 AgNO_3 标准溶液之后,将溶液煮沸,使 AgCl 凝聚,以减少 AgCl 沉淀对 Ag^+ 的吸附。滤去沉淀,并用稀 HNO_3 充分洗涤沉淀,然后用 NH_4SCN 标准溶液回滴滤液中的过量 Ag^+ 。

(2) 在滴入 NH_4SCN 标准溶液前加入硝基苯 1 ~ 2 mL,在摇动后, AgCl 沉淀进入硝基苯层中,使它不再与滴定溶液接触,即可避免发生上述 AgCl 沉淀与 SCN^- 的沉淀转化反应。

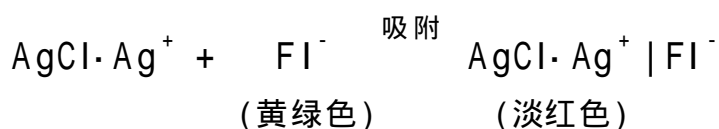
比较溶度积的数值可知,用本法测定 Br^- 和 I^- 时,不会发生上述沉淀转化反应。但在测定 I^- 时,应先加 AgNO_3 ,再加指示剂,以避免 I^- 对 Fe^{3+} 的还原作用。

由于指示剂中的 Fe^{3+} 在中性或碱性溶液中将水解,因此佛尔哈德法应该在酸度大于 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中进行。

法扬司法——用吸附指示剂 (Fajans Method)

吸附指示剂是一类有色的有机化合物,它被吸附在胶体微粒表面后,发生分子结构的变化,从而引起颜色的变化。

例如用 AgNO_3 作标准溶液测定 Cl^- 含量时,可用荧光黄作指示剂。荧光黄是一种有机弱酸,可用 HFI 表示,在溶液中它可离解为荧光黄阴离子 FI^- ,呈黄绿色。在化学计量点之前,溶液中存在过量 Cl^- , AgCl 沉淀胶体微粒吸附 Cl^- 而带有负电荷,不吸附指示剂阴离子 FI^- ,溶液仍呈黄绿色;而在化学计量点后,稍过量的 AgNO_3 标准溶液即可使 AgCl 沉淀胶体微粒吸附 Ag^+ 而带正电荷,形成 $\text{AgCl}\cdot\text{Ag}^+$,这时,带正电荷的胶体微粒吸附 FI^- ,并发生分子结构的变化,出现由黄绿变成淡红的颜色变化,指示终点的到达。



为了使终点变色敏锐,使用吸附指示剂时需要注意以下几个问题。

(1) 由于吸附指示剂的颜色变化发生在沉淀微粒表面上,因此,应尽可能使卤化银沉淀呈胶体状态,具有较大的表面积。为此,在滴定前应将溶液稀释,并

由于 AgCl 沉淀转化成 AgSCN 沉淀的反应速度较慢,又因为硝基苯毒性大,所以在某些工厂分析中,如果要求不高,可不加硝基苯,而直接滴定。不过滴定速度要快,近终点时摇动不要太剧烈,使 AgCl 沉淀来不及转化。

加入糊精、淀粉等高分子化合物作为保护胶体,以防止 AgCl 沉淀凝聚。

(2) 常用的吸附指示剂大多是有机弱酸,而起指示作用的是它们的阴离子。例如荧光黄,其 $\text{p}K_{\text{a}} \approx 7$ 。当溶液 pH 低时,荧光黄大部分以 HF 形式存在,不会被卤化银沉淀吸附,不能指示终点。所以用荧光黄作指示剂时,溶液的 pH 应为 $7 \sim 10$ 。 $\text{p}K_{\text{a}}$ 较小的指示剂,可以在 pH 较低的溶液中指示终点。

(3) 卤化银沉淀对光敏感,遇光易分解析出金属银,使沉淀很快转变为灰黑色,影响终点观察,因此在滴定过程中应避免强光照射。

(4) 胶体微粒对指示剂离子的吸附能力,应略小于对待测离子的吸附能力,否则指示剂将在化学计量点前变色,但如果吸附能力太差,终点时变色也不敏锐。

(5) 溶液中被滴定离子的浓度不能太低,因为浓度太低时,沉淀很少,观察终点比较困难。如用荧光黄作指示剂,用 AgNO_3 溶液滴定 Cl^- 时, Cl^- 浓度要求在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上。但 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 等的灵敏度稍高,浓度低至 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 仍可准确滴定。

吸附指示剂除用于银量法以外,还可用于测定 Ba^{2+} 及 SO_4^{2-} 等。

吸附指示剂种类很多,现将常用的列于表 7 - 1 中。

表 7 - 1 常用的吸附指示剂

指示剂名称	待测离子	滴定剂	适用的 pH 范围
荧光黄	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	$7 \sim 10$
二氯荧光黄	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	$4 \sim 6$
曙红	Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	$2 \sim 10$
甲基紫	SO_4^{2-} , Ag^+	Ba^{2+} , Cl^-	酸性溶液
溴酚蓝	Cl^- , SCN^-	Ag^+	$2 \sim 3$
罗丹明 6G	Ag^+	Br^-	稀 HNO_3

电位滴定法

(Potentiometric Titration)

用 AgNO_3 标准溶液滴定 NaCl 溶液时,由于滴定过程中 Ag^+ 浓度逐渐增加,而在化学计量点附近 Ag^+ 浓度迅速增加,出现滴定突跃,因此选用双盐桥饱和甘汞电极或玻璃电极作参比电极,用银电极作指示电极,观察 Ag^+ 浓度的变化。通过绘制滴定曲线,即可确定滴定终点。

也可选用 Ag_2S 薄膜的离子选择性电极作指示电极,测量 Ag^+ 浓度的变化

情况,从而确定滴定的终点。

所用各电极的基本原理将在电位分析一章中讨论。

思 考 题

1. 沉淀形式和称量形式有何区别?试举例说明之。
2. 为了使沉淀定量完全,必须加入过量沉淀剂,为什么又不能过量太多?
3. 影响沉淀溶解度的因素有哪些?它们是怎样发生影响的?在分析工作中,对于复杂的情况,应如何考虑主要影响因素?
4. 共沉淀和后沉淀区别何在?它们是怎样发生的?对重量分析有什么不良影响?在分析化学中什么情况下需要利用共沉淀?
5. 在测定 Ba^{2+} 时,如果 BaSO_4 中有少量 BaCl_2 共沉淀,测定结果将偏高还是偏低?如有 Na_2SO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaCrO_4 共沉淀,它们对测定结果有何影响?如果测定 SO_4^{2-} 时, BaSO_4 中带有少量 BaCl_2 、 Na_2SO_4 、 BaCrO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,对测定结果又分别有何影响?
6. 沉淀是怎样形成的?形成沉淀的性状主要与哪些因素有关?其中哪些因素主要由沉淀本质决定?哪些因素与沉淀条件有关?
7. 要获得纯净而易于分离和洗涤的晶形沉淀,需采取些什么措施?为什么?
8. 什么是均相沉淀法?与一般沉淀法相比,它有何优点?
9. 某溶液中含 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 二种离子,欲用重量法测定,试拟定简要方案。
10. 重量分析的一般误差来源是什么?怎样减少这些误差?
11. 什么是换算因数(或化学因数)?运用化学因数时,应注意什么问题?
12. 试述银量法指示剂的作用原理,并与酸碱滴定法比较之。
13. 用银量法测定下列试样中 Cl^- 含量时,选用哪种指示剂指示终点较为合适?
(1) BaCl_2 ; (2) $\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{PO}_4$; (3) FeCl_2 ; (4) $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。
14. 说明用下述方法进行测定是否会引入误差,如有误差,则指出偏高还是偏低?
(1) 吸取 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 试液后,马上以摩尔法测 Cl^- ;
(2) 中性溶液中用摩尔法测定 Br^- ;
(3) 用摩尔法测定 pH 8 的 KI 溶液中的 I^- ;
(4) 用摩尔法测定 Cl^- ,但配制的 K_2CrO_4 指示剂溶液浓度过稀;
(5) 用佛尔哈德法测定 Cl^- ,但没有加硝基苯。
15. 试讨论摩尔法的局限性。
16. 为什么用佛尔哈德法测定 Cl^- 时,引入误差的概率比测定 Br^- 或 I^- 时大?
17. 为了使终点颜色变化明显,使用吸附指示剂应注意哪些问题?
18. 试简要讨论重量分析和滴定分析两类化学分析方法的优缺点。

习 题

1. 下列情况,有无沉淀生成?
(1) $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HF}_2$ 溶液以等体积相混合;

(2) $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_3$ - $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液以等体积相混合。

2. 求氯化钙的溶解度:

- (1) 在纯水中(忽略水解);
- (2) 在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液中;
- (3) 在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中。

答: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $2.9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

3. 计算 $\text{pH} = 5.0$, 草酸总浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 草酸钙的溶解度。如果溶液的体积为 300 mL , 将溶解多少克 CaC_2O_4 ?

提示: $[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{总}} = K_{\text{sp}, \text{CaC}_2\text{O}_4} \cdot c_{2\text{O}_4(\text{H})}$

$$s = K_{\text{sp}, \text{CaC}_2\text{O}_4} \cdot c_{2\text{O}_4(\text{H})}$$

$$c_{2\text{O}_4(\text{H})} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}_2} K_{\text{a}_1}}$$

4. 在 25°C 时, 铬酸银的溶解度为每升 0.0279 g , 计算铬酸银的溶度积。

5. 为了使 $0.2032 \text{ g} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中的 SO_4^{2-} 沉淀完全, 需要每升含 $63 \text{ g BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶液多少毫升?

答: 约为 $7\sim 8 \text{ mL}$

6. 计算下列换算因数:

- (1) 从 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的质量计算 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量;
- (2) 从 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4\cdot 12\text{MoO}_3$ 的质量计算 P 和 P_2O_5 的质量;
- (3) 从 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ 的质量计算 As_2O_3 和 CuO 的质量;
- (4) 从丁二酮肟镍 $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2$ 的质量计算 Ni 的质量;
- (5) 从 8-羟基喹啉铝 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ 的质量计算 Al_2O_3 的质量。

7. 以过量的 AgNO_3 处理 0.3500 g 的不纯 KCl 试样, 得到 0.6416 g AgCl , 求该试样中 KCl 的质量分数。

答: 95.38%

8. 欲获得 $0.3 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 沉淀, 应称取含镁 4.0% 的合金试样多少克?

答: 1.6 g

9. 今有纯的 CaO 和 BaO 的混合物 2.212 g , 转化为混合硫酸盐后重 5.023 g , 计算原混合物中 CaO 和 BaO 的质量分数。

答: 82.77% , 17.22%

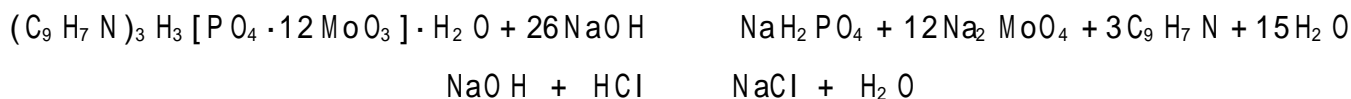
10. 有纯的 AgCl 和 AgBr 混合试样质量为 0.8132 g , 在 Cl_2 气流中加热, 使 AgBr 转化为 AgCl , 则原试样的质量减轻了 0.1450 g , 计算原试样中氯的质量分数。

11. 铸铁试样 1.000 g , 放置电炉中, 通氧燃烧, 使其中的碳生成 CO_2 , 用碱石棉吸收后者增重 0.0825 g 。求铸铁中含碳的质量分数。

12. 取磷肥 2.500 g , 萃取其中有效 P_2O_5 , 制成 250 mL 试液, 吸取 10.00 mL 试液, 加入稀 HNO_3 , 加 H_2O 稀释至 100 mL , 加喹钼柠酮试剂, 将其中 H_3PO_4 沉淀为磷钼酸喹啉。沉淀分离后, 洗涤至呈中性, 然后加 $25.00 \text{ mL } 0.2500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液, 使沉淀完全溶解。过

量的 NaOH 以酚酞作指示剂用 $0.2500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液回滴,用去 3.25 mL 。计算磷肥中有效 P_2O_5 的质量分数。

提示:涉及的磷钼酸喹啉的反应为



答:14.85%

13. 称取 0.4817 g 硅酸盐试样,将它作适当处理后,获得 0.2630 g 不纯的 SiO_2 (主要含有 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等杂质)。将不纯的 SiO_2 用 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF}$ 处理,使 SiO_2 转化为 SiF_4 而除去。残渣经灼烧后,其质量为 0.0013 g 。计算试样中纯 SiO_2 的含量。若不经 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF}$ 处理,杂质造成的误差有多大?

答:54.33%;0.5%

14. 称取 0.4670 g 正长石试样,经熔样处理后,将其中 K^+ 沉淀为四苯硼酸钾 $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$,烘干后,沉淀质量为 0.1726 g ,计算试样中 K_2O 的质量分数。

答:4.86%

15. 在含有相等浓度的 Cl^- 和 I^- 的溶液中,滴加入 AgNO_3 溶液,哪一种先沉淀?第二种离子开始沉淀时, Cl^- 与 I^- 的浓度比为多少?

16. 将 30.00 mL AgNO_3 溶液作用于 0.1357 g NaCl ,过量的银离子需用 2.50 mL NH_4SCN 滴定至终点。预先知道滴定 20.00 mL AgNO_3 溶液需要 19.85 mL NH_4SCN 溶液。试计算 (1) AgNO_3 溶液的浓度;(2) NH_4SCN 溶液的浓度。

答: $0.08449 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $0.08513 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

17. 100 mL $0.0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液中加入 0.3400 g 固体硝酸银。求此溶液中的 pCl 及 pAg 。

答:2.0;7.8

18. 将 $0.1159 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液 30.00 mL 加入含有氯化物试样 0.2255 g 的溶液中,然后用 3.16 mL $0.1033 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4SCN 溶液滴定过量的 AgNO_3 。计算试样中氯的质量分数。

答:49.53%

19. 仅含有纯 NaCl 及纯 KCl 的试样 0.1325 g ,用 $0.1032 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 标准溶液滴定,用去 AgNO_3 溶液 21.84 mL 。试求试样中 NaCl 及 KCl 的质量分数。

答:97.28%,2.72%

20. 称取一定量的约含 52% NaCl 和 44% KCl 的试样。将试样溶于水后,加入 $0.1128 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液 30.00 mL 。过量的 AgNO_3 需用 10.00 mL 标准 NH_4SCN 溶液滴定。已知 1.00 mL 标准 NH_4SCN 相当于 1.15 mL AgNO_3 。应称取试样多少克?

答:0.14 g

21. 已知试样中含 Cl^- 25% ~ 40%。欲使滴定时耗去 $0.1008 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液的体积为 25 ~ 45 mL,试求应称取的试样量范围。

22. 称取含有 NaCl 和 NaBr 的试样 0.5776 g ,用重量法测定,得到二者的银盐沉淀为

0.4403 g;另取同样质量的试样,用沉淀滴定法测定,消耗 $0.1074 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液 25.25 mL。求 NaCl 和 NaBr 的质量分数。

答:15.68%,20.71%

23. 某混合物仅含 NaCl 和 NaBr。称取该混合物 0.3177 g,以 $0.1085 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定,用去 38.76 mL。求混合物的组成。

24. 将 12.34 L 的空气试样通过 H_2O_2 溶液,使其中的 SO_2 转化成 H_2SO_4 ,以 $0.01208 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液 7.68 mL 滴定至终点。计算空气试样中 SO_2 的质量和 1 L 空气试样中 SO_2 的质量。

答:5.943 mg;0.4816 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

25. 某化学家欲测量一个大水桶的容积,但手边没有可用以测量大体积液体的适当量具,他把 420 g NaCl 放入桶中,用水充满水桶,混匀溶液后,取 100.0 mL 所得溶液,以 $0.0932 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定,达终点时用去 28.56 mL。该水桶的容积是多少?

答:270 L

26. 有一纯 KIO_x ,称取 0.4988 g,将它进行适当处理,使之还原成碘化物溶液,然后以 $0.1125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定,到终点时用去 20.72 mL,求 x 值。

答:3

27. 有一纯有机化合物 $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_x$,将该化合物试样 174.4 mg 进行处理分解后,使 S 转化为 SO_4^{2-} ,取其 1/10,再以 $0.01268 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液滴定,以吸附指示剂指示终点,达终点时,耗去 11.54 mL,求 x 值。

28. 0.2018 g MCl_2 试样溶于水,以 28.78 mL $0.1473 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定,试推断 M 为何种元素?

电位分析法 (Potentiometry)

- § 8 - 1 概述
- § 8 - 2 参比电极
- § 8 - 3 指示电极
- § 8 - 4 电位测定法
- § 8 - 5 电位滴定法
- § 8 - 6 电位分析法计算示例

§ 8 - 1 概述

电位分析法是电分析化学法 (electroanalytical methods) 的一个重要组成部分。

电分析化学法主要是应用电化学的基本原理和技术, 研究在化学电池内发生的特定现象, 利用物质的组成及含量与该电池的电学量, 如电导、电位、电流、电量等有一定的关系而建立起来的一类分析方法。

电分析化学法的特点是灵敏度、选择性和准确度都较高, 被分析物质的最低量接近 10^{-12} mol 数量级。近代电分析技术能对质量为 10^{-9} g 的试样作出可靠的分析。随着电子技术的发展, 自动化技术、遥控技术等 in 电化学分析中的应用已逐渐发展起来, 微电极的研究成功, 为在生物体内实时 (real time) 监控提供了可能。

根据测量的参数不同, 电分析化学法主要分为电位分析法, 库仑分析法, 极谱分析法, 电导分析法及电解分析法等。

本章重点讨论电位分析法。

电位分析法是通过测定含有待测溶液的化学电池的电动势, 进而求得溶液中待测组分含量的方法。通常在待测电解质溶液中, 插入两支性质不同的电极, 用导线相连组成化学电池。利用电池电动势与试液中离子活度之间一定的数量关系, 从而测得离子的活度。它包括电位测定法和电位滴定法。电位测定法是通过测量电池电动势来确定待测离子的活度的方法。例如用玻璃电极测定溶液中的 H^+ 的活度 a_{H^+} , 用离子选择性电极测定各种阴离子或阳离子的活度等。电位滴定法是通过测量滴定过程中电池电动势的变化来确定滴定终点的滴定分析法, 可用于酸碱、氧化还原等各类滴定反应终点的确定。此外, 电位滴定法还可用来测定电对的条件电极电位, 酸碱的离解常数, 配合物的稳定常数等。

电位分析法的关键是如何准确测定电极电位值。利用电极电位值与其相应的离子活度遵守能斯特 (Nernst) 关系就可达到测定离子活度的目的。

如将一金属片浸入该金属离子的水溶液中, 在金属和溶液界面间产生了扩散双电层, 两相之间产生了一个电位差, 称之为电极电位, 其大小可用能斯特方程描述:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^{\text{破}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (8 - 1)$$

式中 $a_{M^{n+}}$ 为 M^{n+} 的活度, 溶液浓度很小时可用 M^{n+} 的浓度代替活度。由式 (8 - 1) 看来似乎只要测量出单支电极的电位 $\varphi_{M^{n+}/M}$, 就可确定 M^{n+} 的活度了, 实际上这是不可能的。在电位分析中需要用一支电极电位随待测离子活度不同而变化的电极 (称为指示电极, indicator electrode) 与一支电极电位值恒定的电极 (称为参比电极, reference electrode) 和待测溶液组成工作电池。设电池为



习惯上把正极写在右边, 负极写在左边, 用 E 表示电池电动势 (emf), 则

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} + \varphi_L$$

式中: $\varphi_{(+)}$ 为电位较高的正极的电极电位; $\varphi_{(-)}$ 为电位较低的负极的电极电位; φ_L 为液体接界电位, 其值很小, 可以忽略, 故

$$E = \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{M^{n+}/M} - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (8 - 2)$$

式中 $\varphi_{\text{参比}}$ 代表参比电极的电位。

式 (8 - 2) 中 $\varphi_{\text{参比}}$ 和 $\varphi_{M^{n+}/M}$ 在温度一定时, 都是常数。只要测出电池电动势 E , 就可求得 $a_{M^{n+}}$, 这种方法称为电位测定法。

若 M^{n+} 是被滴定的离子, 在滴定过程中, 电极电位 $\varphi_{M^{n+}/M}$ 将随 $a_{M^{n+}}$ 变化而变化, E 也随之不断变化。在化学计量点附近, $a_{M^{n+}}$ 将发生突变, 相应的 E 也有较大的变化。通过测量 E 的变化就可以确定滴定终点, 这种方法称为电位滴定法。

电分析化学中, 常使用两电极 (指示电极和参比电极) 系统或三电极 (工作电极、参比电极和辅助电极) 系统进行测量。

电位分析法中使用的参比电极和指示电极有很多种, 以下将分别介绍。应当指出, 某一电极是作为指示电极还是参比电极不是绝对的, 在一定条件下可用作参比电极, 在另一种情况下, 又可用作指示电极。

§ 8 - 2 参比电极

参比电极是测量电池电动势, 计算电极电位的基准, 因此要求它的电极电位已知而且恒定, 在测量过程中, 即使有微小电流 (约 10^{-8} A 或更小) 通过, 仍能

参比电极可作正极, 也可作负极, 视两个电极电位的高低而定。

参考 § 8 - 4。

保持不变,它与不同的测试溶液间的液体接界电位差异很小,数值很低(1~2 mV),可以忽略不计,并且容易制作,使用寿命长。标准氢电极(standard hydrogen electrode, 简称为 SHE)是最精确的参比电极,是参比电极的一级标准,它的电位值规定在任何温度下都是 0 V。用标准氢电极与另一电极组成电池,测得的电池两极的电位差值即是另一电极的电极电位。但是标准氢电极制作麻烦,氢气的净化,压力的控制等难于满足要求,而且铂黑容易中毒。因此直接用 SHE 作参比电极很不方便,实际工作中常用的参比电极是甘汞电极和银-氯化银电极。

甘汞电极

甘汞电极(calomel electrode)是金属汞和 Hg_2Cl_2 及 KCl 溶液组成的电极,其构造如图 8-1 所示。内玻璃管中封接一根铂丝,铂丝插入纯汞中(厚度为 0.5~1 cm),下置一层甘汞(Hg_2Cl_2)和汞的糊状物,外玻璃管中装入 KCl 溶液,即构成甘汞电极。电极下端与待测溶液接触部分是熔结陶磁芯或玻璃砂芯等多孔物质或是一毛细管通道。

甘汞电极半电池组成: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固})$
| KCl

电极反应为



或电子转移反应为

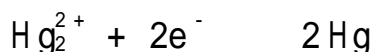


图 8-1 甘汞电极

1—导线 2—绝缘体 3—内部电极 4—橡皮帽 5—多孔物质 6—饱和 KCl 溶液

甘汞电极电位的大小,由电极表面 Hg_2^{2+} 的活度 $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$ 决定,有微溶盐 Hg_2Cl_2 存在时, $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$ 值决定于 Cl^- 的活度 a_{Cl^-} 。

电极电位(25)为

$$= \frac{\text{破}}{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}} \text{ 而 } a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{K_{\text{ap}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

故

$$= \frac{\text{破}}{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0.059}{2} \lg K_{\text{ap}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$= \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (8-3)$$

上式中 $\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0.059}{2} \lg K_{\text{ap}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}$

由式(8-3)可以看出,当温度一定时,甘汞电极的电极电位主要决定于 a_{Cl^-} ,当 a_{Cl^-} 一定时,其电极电位是个定值。不同浓度 KCl 溶液的甘汞电极电位,具有不同的恒定值。如表 8-1 所示。

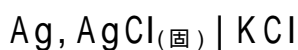
表 8-1 25 时甘汞电极的电极电位 (对 SHE)

名称	KCl 溶液的浓度	电极电位 / V
0.1 mol·L ⁻¹ 甘汞电极	0.1 mol·L ⁻¹	+ 0.336 5
标准甘汞电极(NCE)	1.0 mol·L ⁻¹	+ 0.282 8
饱和甘汞电极(SCE)	饱和溶液	+ 0.243 8

如温度不是 25 ,其电极电位值应进行校正,对 SCE, t 时电极电位为
 $= 0.243 8 - 7.6 \times 10^{-4} (t - 25) \quad (\text{V})$

银 - 氯化银电极

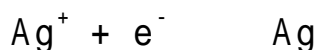
银丝镀上一层 AgCl,浸在一定浓度的 KCl 溶液中,即构成 Ag - AgCl 电极 (silver - silver chloride electrode) (图 8-2),其半电池组成为



电极反应为



或电子转移反应为



Ag - AgCl 电极的电位决定于电极表面 Ag⁺ 的活度 a_{Ag^+} 的大小,在微溶盐 AgCl 存在下, a_{Ag^+} 又决定于溶液中 Cl⁻ 的活度

图 8-2 银 - 氯化银电极

a_{Cl^-} 的值。

Ag - AgCl 电极的电极电位 (25) 为

$$\begin{aligned} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\text{破}} + 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+} \\ &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\text{破}} + 0.059 \lg \frac{K_{\text{ap}}(\text{AgCl})}{a_{\text{Cl}^-}} \\ &= \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\text{破}} - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (8-4)$$

上式中

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\text{破}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\text{破}} + 0.059 \lg K_{\text{ap}}(\text{AgCl})$$

25 时, 不同浓度 KCl 溶液的 Ag - AgCl 电极的电极电位, 如表 8 - 2 所示。

表 8 - 2 25 时银 - 氯化银电极的电极电位 (对 SHE)

名 称	KCl 溶液浓度	电极电位 / V
0.1 mol·L ⁻¹ Ag - AgCl 电极	0.1 mol·L ⁻¹	+ 0.288 0
标准 Ag - AgCl 电极	1.0 mol·L ⁻¹	+ 0.222 3
饱和 Ag - AgCl 电极	饱和溶液	+ 0.200 0

标准 Ag - AgCl 电极在温度为 t 时, 电极电位为

$$= 0.222 3 - 6 \times 10^{-4} (t - 25) \quad (\text{V})$$

§ 8 - 3 指示电极

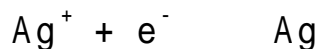
电位分析中, 还需要另一类性质的电极, 它能快速而灵敏的对溶液中参与半反应的离子的活度或不同氧化态的离子的活度比, 产生能斯特响应, 这类电极称为指示电极。

常用的指示电极主要是金属电极和膜电极两大类, 就其结构上的差异可以分为金属 - 金属离子电极, 金属 - 金属难溶盐电极, 汞电极, 惰性金属电极, 玻璃膜及其他膜电极等。现分别介绍如下。

金属 - 金属离子电极

金属 - 金属离子电极是由某些金属插入该金属离子的溶液中而组成的, 称为第一类电极。这里只包括一个界面, 这类电极是金属与该金属离子在该界面

上发生可逆的电子转移。其电极电位的变化能准确地反映溶液中金属离子活度的变化。例如将金属银浸在 AgNO_3 溶液中构成的电极,其电极反应为



25 时电极电位为

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\text{玻}} + 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+} \quad (8-5)$$

电极电位仅与银离子活度有关。因此该电极不但可用来测定银离子活度,而且可用于滴定过程中由于沉淀或配合等反应而引起银离子活度变化的电位滴定。

组成这类电极的金属有银、铜、汞等。某些较活泼的金属,如铁、镍、钴、钨和铬等,它们的 $E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\text{玻}}$ 都是负值,由于易受表面结构因素和表面氧化膜等影响,其电位重现性差,不能用作指示电极。

金属 - 金属难溶盐电极

金属 - 金属难溶盐电极是由金属表面带有该金属难溶盐的涂层,浸在与其难溶盐有相同阴离子的溶液中组成的,也称为第二类电极。它包括两个界面,如前述甘汞电极, $\text{Ag} - \text{AgCl}$ 电极等,其电极电位随溶液中难溶盐的阴离子活度变化而变化。

此类电极能用于测量并不直接参与电子转移的难溶盐的阴离子活度,如 $\text{Ag} - \text{AgCl}$ 电极可用于测定 a_{Cl^-} 。这类电极电位值稳定,重现性好,常用作参比电极。在电位分析中,作为指示电极使用已不多见,已逐渐为离子选择性电极所代替。

应当注意的是,能与金属的阳离子形成难溶盐的其他阴离子的存在,将产生干扰。

汞 电 极

汞电极是由金属汞(或汞齐丝)浸入含少量 $\text{Hg}^{2+} - \text{EDTA}$ 配合物(约 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)及被测金属离子 M^{n+} 的溶液中所组成,也称为第三类电极。

半电池组成为

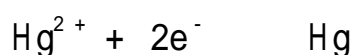


电极反应为



或

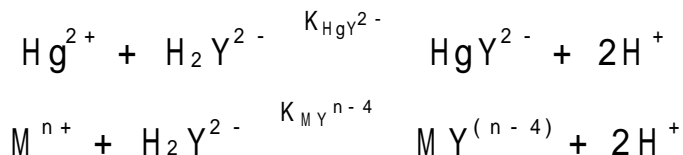
电子转移反应为



25 时电极电位为

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^{\text{玻}} + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Hg}^{2+}]$$

根据溶液中存在的下述平衡而且具备 $K_{\text{HgY}^{2-}}$ 、 $K_{\text{MY}^{n-4}}$ 时



故

$$\begin{aligned} [\text{Hg}^{2+}] &= \frac{[\text{HgY}^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_{\text{HgY}^{2-}}[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} \\ [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] &= \frac{[\text{MY}^{(n-4)}]}{K_{\text{MY}^{(n-4)}}[\text{M}^{n+}]} \end{aligned}$$

则

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{K_{\text{MY}^{(n-4)}}[\text{HgY}^{2-}][\text{M}^{n+}]}{K_{\text{HgY}^{2-}}[\text{MY}^{(n-4)}]} \quad (8-6)$$

式中 $K_{\text{MY}^{(n-4)}}/K_{\text{HgY}^{2-}}$ 是常数, $[\text{HgY}^{2-}]$ 在用 EDTA 滴定 M^{n+} 的过程中几乎不变, 因此 $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}$ 与比值 $\frac{[\text{M}^{n+}]}{[\text{MY}^{(n-4)}]}$ 有关, 滴定至化学计量点时, $[\text{MY}^{(n-4)}]$ 是个常数, 这样式(8-6)可简化为

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg [\text{M}^{n+}] \quad (8-7)$$

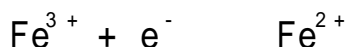
由式(8-7)可以看出, 在一定条件下, 汞电极电位仅与 $[\text{M}^{n+}]$ 有关, 因此可用作以 EDTA 滴定 M^{n+} 的指示电极。已发现, 汞电极能用于约 30 种金属离子的电位滴定。

汞电极适用的 pH 范围是 2 ~ 11, 若溶液 pH > 11, 将产生 HgO 沉淀, 若 pH < 2 时, HgY^{2-} 不稳定。

惰性金属电极

惰性金属电极一般由惰性材料如铂、金或石墨炭作成片状或棒状, 浸入含有均相和可逆的同一元素的两种不同氧化态的离子溶液中组成, 称为零类电极或氧化还原电极。

这类电极的电极电位与两种氧化态离子活度的比率有关, 电极起传递电子的作用, 本身不参与氧化还原反应。如将铂片插入 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中, 其电极反应是



25 时电极电位为

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

对于含强还原剂如 Cr()、Ti()和 V()的溶液, 不能使用铂电极, 因为

铂表面能催化这些还原剂对 H^+ 的还原作用,以致使界面电极电位不反映溶液的组成变化,这种情况下可用其他电极代替铂电极。

上述指示电极属于金属基电极,它们的电极电位主要来源于电极表面的氧化还原反应。由于这些电极受溶液中氧化剂、还原剂等许多因素的影响,选择性不如离子选择性电极高,使用时应当注意。

目前指示电极中用得更多的是离子选择性电极。这类电极基本上属于膜电极。

离子选择性电极

离子选择性电极 (ion selective electrode) 是通过电极上的薄膜对各种离子有选择性的电位响应而作为指示电极的。它与上述金属基电极的区别在于电极的薄膜并不给出或得到电子,而是选择性地让一些离子渗透,同时也包含着离子交换过程。

离子选择性电极种类繁多,按国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 建议,可作如下分类。

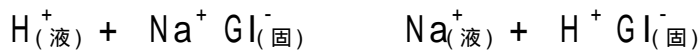
- | | | |
|---|--|---|
| | 晶体(膜)电极
(crystalline(membrane) electrodes) | 均相膜电极:如氟电极
非均相膜电极:如氯电极
(AgCl + Ag ₂ S) |
| · 原电极
(主体电极)
(primary electrodes) | 非晶体(膜)电极:如各种玻璃电极、活动载体电极
[non-crystalline(membrane) electrodes] | |
| · 敏化电极 | 气敏电极 (gas sensing electrodes): 如 NH ₃ 电极, SO ₂ 电极
(sensitized enzyme(substrate) electrodes): 如尿素酶电极
electrodes) 其他电极: 如细菌电极、生物电极、免疫电极等 | |

本章着重介绍具有代表性的 pH 玻璃电极, 氟离子电极。对液膜电极及敏化电极作简要介绍。

玻璃电极 (glass electrode) 最早使用的离子选择性电极——pH 玻璃电极属于非晶体膜电极, 其结构如图 8 - 3 所示。它的主要部分是一个玻璃泡, 泡的下半部是由 SiO₂ (72.2%, 摩尔分数) 基体中加入 Na₂O (21.4%) 和少量 CaO (6.4%) 经烧结而成的玻璃薄膜, 膜厚约 30 ~ 100 μm, 泡内装有 pH 一定的 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 作缓冲溶液(内参比溶液), 其中插入一支 Ag - AgCl 电极(或甘汞电极)作为内参比电极, 这样就构成了玻璃电极。

玻璃电极中内参比电极的电位是恒定的, 与待测溶液的 pH 无关。玻璃电极之所以能测定溶液 pH, 是由于玻璃膜产生的膜电位与待测溶液 pH 有关。

玻璃电极在使用前必须在水中浸泡一定时间。浸泡时,由于硅酸盐结构中的 SiO_3^{2-} 离子与 H^+ 的键合力远大于与 Na^+ 的键合力(约为 10^{14} 倍),玻璃表面形成一层水合硅胶层。玻璃膜外表面的 Na^+ 与水中质子发生如下的交换反应:



式中 Gl 表示玻璃膜的硅氧结构。

其他二价、高价离子不能进入晶格与 Na^+ 发生交换。

交换达平衡后,玻璃表面几乎全由硅酸($\text{H}^+ \text{Gl}^-$)组成。从表面到硅胶层内部, H^+ 的数目逐渐减少, Na^+ 的数目逐渐增多。玻璃膜内表面也已发生上述过程而形成同样的水合硅胶层。图 8 - 4所示为浸泡后的玻璃膜示意图。

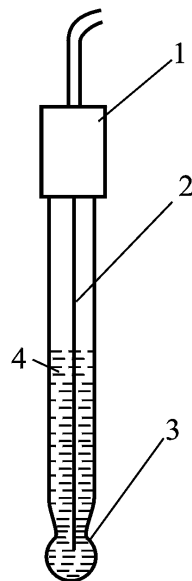


图 8 - 3 玻璃电极
1—绝缘套 2—Ag - AgCl 电极
3—玻璃膜 4—内部缓冲溶液

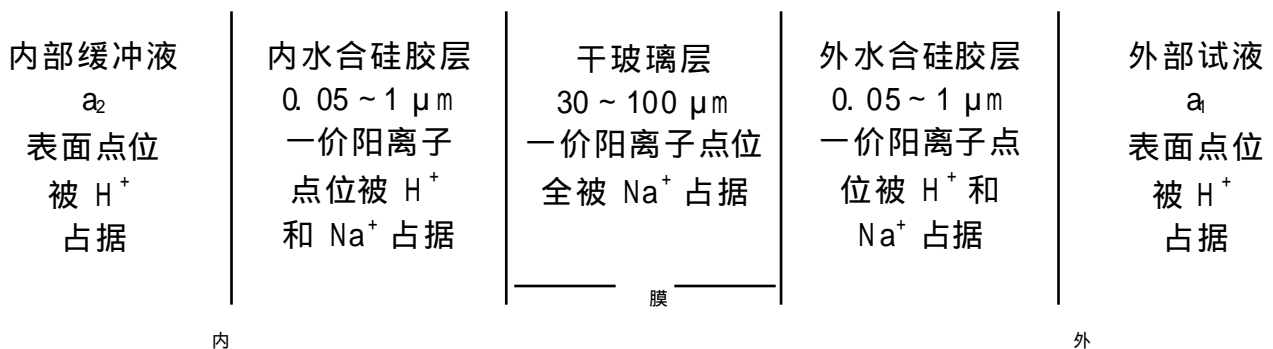


图 8 - 4 浸泡后的玻璃膜示意图

当浸泡好的玻璃电极浸入待测溶液时,水合层与溶液接触,由于硅胶层表面和溶液的 H^+ 活度不同,形成活度差, H^+ 便从活度大的一方向活度小的一方迁移,并建立如下平衡:



因而改变了胶 - 液两相界面的电荷分布,产生一定的相界电位(boundary potential)。同理,在玻璃膜内侧水合硅胶层 - 内部溶液界面间也存在相界电位。

由此可见,玻璃膜两侧相界电位的产生不是由于电子得失,而是由于离子(H^+)在溶液和硅胶层界面间进行迁移的结果。

由热力学可以证明,膜外侧水合硅胶层 - 试液的相界电位 $E_{\text{外}}$ 和膜内侧水合硅胶层 - 内部溶液的相界电位 $E_{\text{内}}$ 可用下式表示(25 $^{\circ}\text{C}$ 时):

$$E_{\text{外}} = k_1 + 0.059 \lg \frac{a_1}{a_1} \quad (8 - 8)$$

$$E_{\text{内}} = k_2 + 0.059 \lg \frac{a_2}{a_2} \quad (8 - 9)$$

式中: a_1 、 a_2 分别表示外部溶液和内参比溶液的 H^+ 活度; a_1 、 a_2 分别表示玻璃膜外、内侧水合硅胶层表面的 H^+ 活度; k_1 、 k_2 分别为由玻璃外、内膜表面性质决定的常数。

因为玻璃内外膜表面性质基本相同,所以 $k_1 = k_2$, 又因水合硅胶层表面的 Na^+ 都被 H^+ 所代替,故 $a_1 = a_2$, 因此玻璃膜内外侧之间的电位差为

$$E_{\text{膜}} = E_{\text{外}} - E_{\text{内}} = 0.059 \lg \frac{a_1}{a_2} \quad (8 - 10)$$

由于内参比溶液 H^+ 活度 a_2 是一定值, 故得

$$\begin{aligned} E_{\text{膜}} &= K + 0.059 \lg a_1 \\ &= K - 0.059 \text{pH}_{\text{试}} \end{aligned} \quad (8 - 11)$$

式(8 - 11)说明在一定温度下玻璃电极的膜电位 $E_{\text{膜}}$ 与试液的 pH 呈直线关系。式中的 K 值由每支玻璃电极本身的性质所决定。从式(8 - 10)可见, 当 $a_1 = a_2$ 时, $E_{\text{膜}}$ 应为零, 但是实际并不如此, 玻璃膜两侧仍存在一定的电位差, 这种电位差称为不对称电位 (asymmetry potential) 它是由于薄膜内外两个表面的状况不同, 如含钠量、张力以及外表面的机械和化学损伤等不同而产生的。玻璃电极经长时间浸泡, 表面形成水合胶层, 不对称电位可以达到最小而有一稳定值(约为 1 ~ 30 mV), 因此可以合并到式(8 - 11) K 值之中。

玻璃电极具有内参比电极, 如 Ag - AgCl 电极, 因此整个玻璃电极的电位, 应是内参比电极电位与膜电位之和, 即

$$E_{\text{玻璃}} = E_{\text{AgCl/Ag}} + E_{\text{膜}} \quad (8 - 12)$$

用玻璃电极测定 pH 的优点是不受溶液中氧化剂或还原剂的影响, 玻璃电极不易因杂质的作用而中毒, 能在胶体溶液和有色溶液中应用。其缺点是本身具有很高的电阻, 可达数百兆欧, 必须辅以电子放大装置才能测定, 其电阻又随温度变化, 一般只能在 5 ~ 60 °C 使用。在测定酸度过高 ($\text{pH} < 1$) 和碱度过高 ($\text{pH} > 9$) 的溶液时, 其电位响应偏离理想线性, 产生 pH 测定误差。在酸度过高的溶液中, 测得 pH 值偏高, 这种误差称为“酸差”(acid error), 产生的原因尚不清楚, 可能是由于在酸度很大的溶液中水的活度降低所引起的。在碱度过高的溶液中, 由于 $[H^+]$ 太小, 其他阳离子在溶液和界面间可能进行交换而使测得 pH 值偏低, 尤其是 Na^+ 的干扰较显著, 这种误差称为“碱差”(alkaline error)

或“钠差”对于造成“酸差”“碱差”的原因,还有另外的解释。现在已有一种锂玻璃电极,仅在 pH 大于 13 时才发生碱差。此外,使用玻璃电极测试 pH 时,要求溶液的离子强度不能太大,一般不超过 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 否则,测定误差较大。

玻璃电极不仅可用于溶液 pH 的测定,在适当改变玻璃膜的组成后,也可用于 Na^+ 、 Ag^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Tl^+ 等离子的活度的测定,见表 8 - 3。

表 8 - 3 阳离子玻璃电极的玻璃膜组成及特性

主要响应离子	玻璃膜组成摩尔分数/ %			选择性系数
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	
Na^+	11	18	71	K^+ 0.003 3 (pH = 7) 0.000 36 (pH = 11) Ag^+ 500
K^+	27	5	68	Na^+ 0.05
Ag^+	11 28.8	18 19.1	71 52.1	Na^+ 0.001 H^+ 1×10^{-5}
Li	Li_2O 15	25	60	Na^+ 0.3, K^+ 0.001

晶体膜电极 晶体膜电极与玻璃电极类似,不同之处在于它是离子导电,用固态膜(如难溶盐的单晶膜、多晶膜或多种难溶盐制成的薄膜)代替玻璃膜。只有在室温下有良好导电性能的盐的晶体(固体电解质),才能用来制作电极。

按膜的制法不同,晶体膜电极可分为单晶膜电极和多晶膜电极。

1. 单晶膜电极

电极薄膜是由难溶盐的单晶薄片制成。如测氟用的氟离子选择性电极,电极膜由掺有 EuF_2 (有利于导电)的 LaF_3 单晶切片而成。将膜封在硬塑料管的一端,管内一般装 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 和 $0.1 \sim 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$ 混合溶液作内参比溶液,以 $\text{Ag} - \text{AgCl}$ 作内参比电极(F^- 用以控制膜内表面的电位, Cl^- 用以固定内参比电极的电位)。氟电极的结构如图 8 - 5 所示。

图 8 - 5 氟离子选择性电极
1— $\text{Ag} - \text{AgCl}$ 内参比电极 2—内参比溶液
($0.10 \sim 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$) 3—氟化镧单晶膜

由于 LaF_3 的晶格有空穴,在晶格上的 F^- 可以移入晶格邻近的空穴而导电。当氟电极插入含氟溶液中时, F^- 在电极表面进行交换,如溶液中 F^- 活度较高,则溶液中 F^- 可以进入单晶的空穴。反之,单晶表面的 F^- 也可进入溶液。由此产生的膜电位与溶液中 F^- 活度的关系,当 a_{F^-} 大于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,遵守能斯特方程式。25 时,

$$E_{\text{膜}} = K - 0.059 \lg a_{\text{F}^-} = K + 0.059 \text{pF} \quad (8-13)$$

氟离子选择性电极的选择性较高,为 F^- 量 1000 倍的 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等的存在无明显干扰,但测试溶液的 pH 需控制在 5~7,因 pH 过低, F^- 部分形成 HF 或 HF_2^- ,降低了 F^- 的活度;pH 过高, LaF_3 薄膜中的 F^- 与溶液中的 OH^- 发生交换,晶体表面形成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 而释放出 F^- ,干扰测定。

此外,溶液中能与 F^- 生成稳定配合物或难溶化合物的离子(如 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)也有干扰,通常可以通过加掩蔽剂来消除干扰。

2 多晶膜电极

这类电极的薄膜是由难溶盐的沉淀粉末如 AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 Ag_2S 等在高压下压制而成,其中 Ag^+ 起传递电荷的作用。膜电位由与 Ag^+ 有关的难溶盐的溶度积所控制,如卤化银电极电位遵守能斯特方程(25 时):

$$E_{\text{膜}} = K + 0.059 \lg \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgX})}{a_{\text{X}^-}} = K - 0.059 \lg a_{\text{X}^-} \quad (8-14)$$

为了增加卤化银电极的导电性和机械强度,减少对光的敏感性,常在卤化银中掺入硫化银,用此法可制得对 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 及 S^{2-} 有响应的膜电极。也可用硫化银作为基体,掺入适当的金属硫化物(如 CuS 、 PbS 等),制得阳离子选择性电极。

多晶膜电极测定浓度范围一般在 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

与 Ag^+ 能生成稳定配合物的阴离子(如 CN^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$),与卤素离子及 S^{2-} 能形成沉淀或配合物的阳离子(如 Ag^+ 、 Hg^{2+})都将干扰测定。

此外,还可用细粒的难溶盐沉淀物均匀分布在硅橡胶或其他聚合物材料上而制成电极,如 I^- 选择性电极是由 AgI 分布在硅橡胶中而制成。

表 8 - 4 列出了部分晶体膜电极的测定

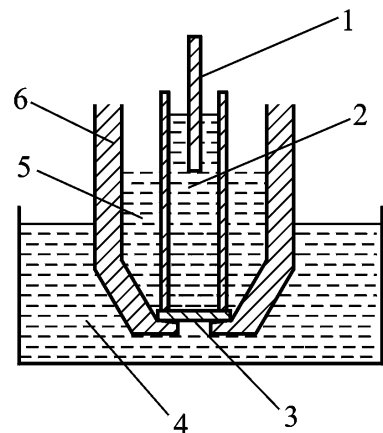


图 8 - 6 液膜离子敏感电极
1—内参比电极 2—内参比液 3—多孔固态膜(载有离子交换剂) 4—试液
5—液体离子交换剂 6—壁

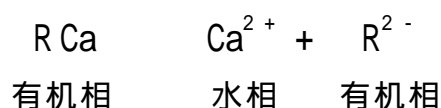
活度范围及干扰情况。

表 8 - 4 晶体膜电极

电极组成	被测活度范围 pM 或 pA	使用限制
AgBr - Ag ₂ S	Br ⁻ 0 ~ 5.3	不能用于强还原性溶液; S ²⁻ 不能存在; CN ⁻ , I ⁻ 可痕量存在。
AgCl - Ag ₂ S	Cl ⁻ 0 ~ 4.3	S ²⁻ 不能存在; CN ⁻ 可痕量存在。
AgI - Ag ₂ S	I ⁻ 0 ~ 7.3	不能用于强还原性溶液; S ²⁻ 不能存在。
AgI - Ag ₂ S	CN ⁻ 2 ~ 6	S ²⁻ 不能存在 c _i ⁻ < 10 c _{CN⁻}
Ag ₂ S	S ²⁻ 0 ~ 7	Hg ²⁺ 干扰
AgSCN ~ Ag ₂ S	SCN ⁻ 0 ~ 5	不能用于强还原性溶液; I ⁻ 只能痕量存在; c _{Cl⁻} < c _{SCN⁻}
LaF ₃	F ⁻ 0 ~ 6	OH ⁻ 干扰 (c _{OH⁻} < 0.1 c _{F⁻})
卤化银或 Ag ₂ S	Ag ⁺ 0 ~ 7	Hg ²⁺ 干扰; S ²⁻ 不能存在
CdS - Ag ₂ S	Cd ²⁺ 1 ~ 7	Pb ²⁺ , Fe ³⁺ 量不大于 Cd ²⁺ 量; Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ 干扰
CuS - Ag ₂ S	Cu ²⁺ 0 ~ 8	Ag ⁺ , Hg ²⁺ 干扰; c _{Fe³⁺} < 0.1 c _{Cu²⁺} ; Cl ⁻ , Br ⁻ 含量高时有干扰
PbS - Ag ₂ S	Pb ²⁺ 1 ~ 7	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ 不能存在; c _{Cd²⁺} < c _{Pb²⁺} , c _{Fe³⁺} < c _{Pb²⁺}

pM, pA 表示金属离子、阴离子浓度的负对数。

活动载体电极(液膜电极) 此类电极是用浸有某种液体离子交换剂的惰性多孔膜作电极膜制成。Ca²⁺ 电极是这类电极的一个重要例子。它的构造如图 8 - 6 所示。电极内装有两种溶液,一种是内参比液(0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂ 水溶液),其中插入内参比电极 Ag - AgCl 电极;另一种是液体离子交换剂,它是一种水不溶的非水溶液,即 0.1 mol·L⁻¹ 二癸基磷酸钙的苯基磷酸二辛酯溶液,底部用多孔性膜材料如纤维素渗析管与试液隔开,这种多孔性膜是疏水性的,仅支持离子交换剂液体形成一层薄膜。它是电极的敏感膜。在薄膜两面的界面发生如下的离子交换反应:



由于水相中 Ca²⁺ 能出入于有机离子交换剂,而 Ca²⁺ 在水相(内参比液及试液)中的活度与有机相中的活度存在差异,因此在两相之间产生相界电位,这与

玻璃膜产生的电位相似。在 25 °C 时 Ca^{2+} 电极的电极电位为

$$E_{\text{膜}} = K + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (8-15)$$

Ca^{2+} 电极适用的 pH 范围是 5 ~ 11, 测定 Ca^{2+} 的最低浓度是 $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Ca^{2+} 电极是属于带负电荷的流动载体电极, 流动载体为磷酸二酯衍生物 $[(\text{RO})_2\text{PO}_2^-]$ 。

也有带正电荷的流动载体电极, 如 NO_3^- 电极, 流动载体是溶于邻硝基苯十二烷醚的季铵盐。

液膜电极中还有一种中性载体膜电极, 如 K^+ 电极, 活动载体是大环聚醚化合物。

由于 K^+ 能与 4,4 - 二叔丁基二苯胍 - 30 - 冠 - 10 等醚类大环化合物形成配合物, 用冠醚作中性载体, 与 K^+ 形成沉淀, 再溶于邻苯二甲酸二辛酯中, 并使之分散于 PVC (聚氯乙烯) 微孔薄膜中。内部溶液为 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$, 用 Ag - AgCl 电极作内参比电极, 此 K^+ 电极在 pH = 4.0 ~ 11.5 范围内, 测量 K^+ 的线性范围为 $1 \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检测下限为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

液膜电极的选择性在很大程度上取决于液体离子交换剂对阳离子或阴离子的离子交换选择性, 一般不如固态膜电极的选择性高。部分液膜电极的特性见表 8 - 5。

表 8 - 5 液膜电极的特性

分析离子	浓度范围/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	主要干扰物
Ca^{2+}	$1 \sim 5 \times 10^{-7}$	$\text{Pb}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$
Cl^-	$1 \sim 5 \times 10^{-6}$	$\text{I}^-, \text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}$
NO_3^-	$1 \sim 7 \times 10^{-6}$	$\text{ClO}_4^-, \text{I}^-, \text{ClO}_3^-, \text{CN}^-, \text{Br}^-$
ClO_4^-	$1 \sim 7 \times 10^{-6}$	$\text{I}^-, \text{ClO}_3^-, \text{CN}^-, \text{Br}^-$
K^+	$1 \sim 1 \times 10^{-6}$	$\text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{TI}^+$
水硬 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)	$1 \sim 6 \times 10^{-6}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$

敏化电极 敏化电极按 IUPAC 推荐的定义为: 在主体电极上覆盖一层膜或一层物质, 使电极能提高或改变其选择性。

敏化电极包括气敏电极、酶电极、细菌电极和生物电极等。

气敏电极是对某些气体敏感的电极, 在主体电极敏感膜上覆盖一层透气膜, 属于覆膜电极, 例如氨电极是由 pH 平头玻璃膜电极的敏感膜外加一透气膜组成的, 如图 8 - 7 所示。透气膜具有疏水性。在玻璃膜与透气膜之间形成一层中介液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液) 薄膜。当氨电极浸入强碱性试液中时, 试

液中的 NH_4^+ 生成气体氨分子 ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) 穿过透气膜, 进入中介液, 发生反应 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$) 而使中介液的 pH 值发生变化, 此变化值由 pH 玻璃电极测出。由式(8-11)可知 25℃ 时,

$$E_{\text{膜}} = K + 0.059 \lg a_{\text{H}^+}$$

$$a_{\text{H}^+} = K_a \frac{a_{\text{NH}_4^+}}{a_{\text{NH}_3}}$$

由于中介液中有大量 NH_4^+ 存在, $a_{\text{NH}_4^+}$ 可视为不变, 故

$$E_{\text{膜}} = K - 0.059 \lg a_{\text{NH}_3}$$

图 8-7 隔膜式气敏氨电极

1—电极管 2—电极头 3, 6—中介液 4—透气膜 5—离子电极的敏感膜 7—参比电极 8—pH 玻璃电极 9—内参比电极 10—内参比液

用此关系可测定试液中微量铵, 测定范围为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

此外还有 CO_2 、 SO_2 、 NO_2 、 H_2S 、 HCN 等气敏电极, 其性能见表 8-6。

表 8-6 气敏电极及其性能

电极	指示电极	透气膜	内充液	平衡式	检测下限 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
NH_3	pH 玻璃电极	0.1 mm 微孔聚四氟乙烯	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$\sim 10^{-6}$
CO_2	同上	微孔聚四氟乙烯	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$\sim 10^{-5}$
	同上	硅橡胶	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$\sim 10^{-5}$
SO_2	同上	0.025 mm 硅橡胶	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHSO_3	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$\sim 10^{-6}$
NO_2	同上	0.025 mm 微孔聚丙烯	$0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_2	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	$\sim 10^{-7}$
H_2S	硫离子电极 Ag_2S	微孔聚四氟乙烯	柠檬酸缓冲液 (pH = 5)	$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$	$\sim 10^{-3}$
HCN	同上	同上	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{KAg}(\text{CN})_2$	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\sim 10^{-7}$

酶电极是在主体电极上覆盖一层酶, 利用酶的界面催化作用, 将被测物转变为适宜于电极测定的物质。如把脲酶固定在氨电极上制成的脲酶电极可以

检测血浆和血清中 $0.05 \sim 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的尿素。

反应为



产生的 NH_3 由氨电极测定其浓度。

酶的反应具有专一性,但由于酶易失去活性且酶的纯化及酶电极的制作目前较为困难,因此酶电极在生产上的应用,受到一定限制。有待进一步研究改进。

细菌电极是把某种细菌的悬浮体放在主体电极和透气膜之间制成。

生物电极是把动物或植物组织覆盖于主体电极上构成。如用猪肾切片贴在氨电极表面制成的生物电极可测谷氨酰胺含量。用刀豆浆涂在氨电极表面制成的生物电极可测尿素含量。这种利用动植物组织细胞中含有的大量酶作为生物膜催化材料所构成的组织电极,制作简便经济。其中生物膜的固定技术是电极制作的关键,它决定了电极的使用寿命,对电极性能也有很大影响。

近年来发展起来的离子敏感场效应晶体管 (ISFET) 是一种微电子化学敏感元件,它是离子选择性电极制造工艺与半导体微电子制造技术相结合的产物。许多离子选择性电极敏感膜如晶体膜、PVC 膜和酶膜等都用来制作 ISFET 膜,由于 ISFET 是全固态器件,体积小,易于微型化,已在生物医学、环境分析、食品工业方面得到应用。

离子选择性电极的膜电位及其选择性的估量 虽然离子选择性电极种类繁多,但它们用于电位分析主要都是利用其膜电位与待测离子活度之间有定量的关系。一般来说,对阳离子有响应的电极,其膜电位应为

$$E_{\text{膜}} = K + \frac{2.303 RT}{nF} \lg a_{\text{阳离子}} \quad (8-16)$$

对阴离子有响应的电极,其膜电位应为

$$E_{\text{膜}} = K - \frac{2.303 RT}{nF} \lg a_{\text{阴离子}} \quad (8-17)$$

不同电极的 K 值不相同,它与薄膜及内部溶液有关。式 (8-16) 和 (8-17) 说明离子选择性电极在其工作范围内,膜电位应符合能斯特方程式,与待测离子活度的对数值呈线性关系。这是应用离子选择性电极测定离子活度的基础。

应该指出,离子选择性电极不仅对待测离子有响应,有时对共存的其他离子也能产生膜电位。如测 pH 用的玻璃电极,除对 H^+ 响应外,对 Na^+ 也能产生

响应,只是程度不同而已。考虑了 Na^+ 影响的 pH 玻璃电极的膜电位方程式为

$$E_{\text{膜}} = K + 0.059 \lg(a_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+} K_{\text{H}^+, \text{Na}^+}) \quad (8-18)$$

对一般离子选择性电极,若待测离子为 i , 电荷为 z_i , 干扰离子为 j , 电荷为 z_j , 则考虑了干扰离子的影响后,膜电位的一般式为

$$E_{\text{膜}} = K \pm \frac{0.059}{n} \lg[a_i + K_{ij} (a_j)^{z_i/z_j}] \quad (8-19)$$

对阳离子响应的电极, K 后一项取正值,对阴离子响应的电极, K 后一项取负值。

式中 K_{ij} 称为电位选择系数(selectivity coefficient), 通常 $K_{ij} < 1$, 其意义为在实验条件相同时,产生相同电位的待测离子活度 a_i 与干扰离子活度 a_j 的比值 a_i/a_j , 例如 $K_{ij} = 0.01$, 就意味着 a_j 等于 a_i 的 100 倍时, j 离子所提供的膜电位才与 i 离子所提供的膜电位相等。即电极对 i 离子的响应值等于对相同浓度的 j 离子的响应值的 100 倍。显然对任何离子选择性电极要求 K_{ij} 愈小愈好, K_{ij} 愈小, 表示电极选择性愈高。例如能测高 pH 的玻璃电极, $K_{\text{H}^+, \text{Na}^+}$ 可达 10^{-15} 。

对选择性的估量也有用选择比表示的,即在同样实验条件下,能产生相同电位的干扰离子活度 a_j 与被测离子活度 a_i 的比值 a_j/a_i , 其值为 K_{ij} 的倒数。

应当指出的是 K_{ij} 值除了决定于 i 及 j 离子的性质外,还和实验条件及测定方法有关,因此不能直接利用 K_{ij} 文献值作干扰校正。但用它来判断杂质离子对欲测离子的干扰程度,对拟定分析方法时有重要参考作用。

利用 K_{ij} 可以估算某种干扰离子在测定中所造成的误差,判断某种干扰离子存在下测定方法是否可行。

例 1 有一 NO_3^- 离子选择性电极,对 SO_4^{2-} 的电位选择系数 $K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} = 4.1 \times 10^{-5}$ 。用此电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 介质中测定 NO_3^- , 测得 $a_{\text{NO}_3^-}$ 为 $8.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 SO_4^{2-} 引起的测量误差是多少?

解:

$$\begin{aligned} \% \text{ 测量误差} &= \frac{K_{ij} \times a_j^{z_i/z_j}}{a_i} \times 100 \\ &= \frac{4.1 \times 10^{-5} \times (1.0)^{\frac{1}{2}}}{8.2 \times 10^{-4}} \times 100 = 5.0 \end{aligned}$$

即 SO_4^{2-} 引起的测量误差为 5.0%。

离子选择性电极的测定线性范围及检出限 使用离子选择性电极检测离子活度(或浓度)时,常作标准曲线,如图(8-10),直线部分 AB 段相对应的活度(或浓度)范围称为离子选择性电极的线性范围。

根据 IUPAC 1975 年的建议,检出限指对某一特定的分析方法,在一定的

置信水平下,其测量信号等于空白信号(或噪声)的标准偏差的 2 ~ 3 倍时,其对应的浓度,表示为

$$q_i = \frac{(2 \sim 3) s}{b}$$

式中 q_i 为检出限,单位可为 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 等; s 为标准偏差; b 为方法的灵敏度。一般取 10 次以上的空白信号或噪声计算 s 值。

电极的检测下限受到一些因素如实验条件,溶液的组成,电极的预处理情况等的影响会发生变化。实验时应特别注意。

此外,对离子选择性电极的响应时间(即参比电极与离子电极接触试液起直到电极电位值达到稳定值的 95 % 所需的时间),电极的内阻、不对称电位以及温度系数和等电位点等特性,在选择或使用离子电极时,都应注意。

§ 8 - 4 电位测定法

电位测定法也称作直接电位测定法(direct potentiometric measurements)应用最多的是 pH 的电位测定及用离子选择性电极测定离子活度。

pH 的电位测定

pH 的定义及测定基本原理 最初,pH 的定义为: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ 。随着电化学理论的发展,发现影响化学反应的是离子的活度,而不能简单地认为是离子的浓度。用电位法测得的实际上是 H^+ 的活度而不是浓度。因此 pH 被重新定义为: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ 。

测定溶液的 pH 常用玻璃电极作指示电极,甘汞电极作参比电极,(GB 6920—1986 水质 pH 测定)与待测溶液组成工作电池,如图 8 - 8 所示。此电池可用下式表示:



图 8 - 8 用玻璃电极测定 pH 的工作电池示意图

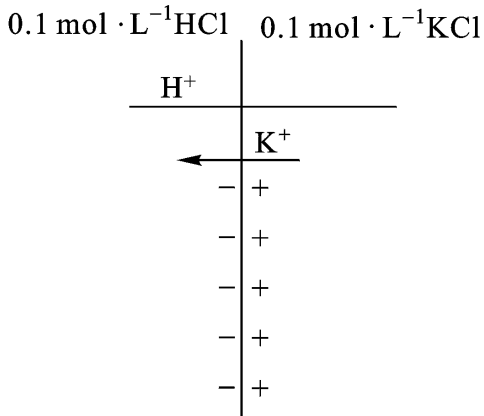


图 8 - 9 液接电位产生示意图

E_L 是液体接界电位 (junction potential), 上述电池的电动势为

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{玻璃}} + E_L$$

$$= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{AgCl/Ag}} - E_{\text{膜}} + E_L \quad (8 - 20)$$

由式(8 - 11)知

$$E_{\text{膜}} = K - 0.059\text{pH}_{\text{试}}$$

代入式(8 - 20)得

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{AgCl/Ag}} - K + 0.059\text{pH}_{\text{试}} + E_L \quad (8 - 21)$$

式(8 - 21)中 $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}$, $E_{\text{AgCl/Ag}}$, E_L 和 K 在一定条件下都是常数, 将其合并为常数 K' , 于是上式可表示为:

$$E = K' + 0.059\text{pH} \quad (8 - 22)$$

由式(8 - 22)可知, 待测电池的电动势与试液的 pH 成直线关系。若能求出 E 和 K' 的值, 就可求出试液的 pH。 E 值可以通过测量得到, K' 值除包括内、外参比电极的电极电位等常数以外, 还包括难以测量和计算的 $E_{\text{不对称}}$ 和 E_L 。因此实际工作中, 不可能用式(8 - 22)直接计算 pH 值, 而是用一 pH 已经确定的标准缓冲溶液作为基准, 并比较包含待测溶液和包含标准缓冲溶液的两个工作

在两种组成不同或浓度不同的溶液接触界面上, 由于溶液中正负离子扩散通过界面的迁移率不相等, 将产生接界电位差。假设使浓度相同的 HCl 与 KCl 溶液相接触, 如图 8 - 9 所示, 由于 H^+ 的迁移速度比 K^+ 快, 界面的右侧将积聚过量的正离子, 形成双电层, 在界面上将产生一个电位差, 达到平衡时, 与此相应的电位差称为液体接界电位。在实际测试中, 由于使用了盐桥, 使液体接界电位减到很小, 一般为 1 ~ 2 mV, 在电动势计算中可以忽略。

电池的电动势来确定待测溶液的 pH 值。

(1) pH 的实用定义 设有两种溶液 x 和 s, 其中 x 代表试液, s 代表 pH 值已经确定的标准缓冲溶液。测量两种溶液 pH 的工作电池的电动势 E 分别为

对 H ⁺ 可 逆的电极	标准缓冲溶液 s 或试液 x	参比电极
----------------------------	-------------------	------

$$E_x = K_x + \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}_x \quad (8-23)$$

$$E_s = K_s + \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}_s \quad (8-24)$$

式中 pH_x 为试液的 pH, pH_s 为标准缓冲溶液的 pH。若测量 E_x 和 E_s 时的条件不变, 假定 K_x = K_s, 于是上列两式相减可得

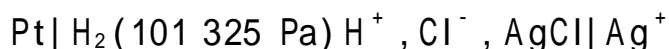
$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{2.303 RT/F} \quad (8-25)$$

上式中 pH_s 为已确定的数值, 通过测量 E_x 和 E_s 的值就可得出 pH_x 值。也就是说, 以标准缓冲溶液的 pH_s 为基准, 通过比较 E_x 和 E_s 的值而求出 pH_x。这就是按实际操作方式对水溶液的 pH 值所给的实用定义(或工作定义)(operational definition of pH)。

由式(8-25)还可以看出, E_x 和 E_s 的差值和 pH_x 与 pH_s 的差值成直线关系, 直线的斜率 2.303 RT/F 是温度的函数。要了解 pH 计的工作原理必须注意这一关系。

式(8-25)是在假定 K_x = K_s 的条件下得出的。在实验过程中某些因素的改变会使 K 值发生变化而带来误差。例如, 液体接界电位 ϕ_L 可能随试液 pH 或成分的改变而改变, 不对称电位可能随时间而变化, 温度的变化也可能使各个电位值发生变化等。为了尽量减小误差, 应该选用 pH 值与待测溶液 pH 值相近的标准缓冲溶液, 在实验过程中应尽可能使溶液的温度保持恒定。

(2) pH 测定用的标准缓冲溶液 因为标准缓冲溶液是 pH 测定的基准, 所以标准缓冲溶液的配制及其 pH 值的确定是非常重要的, 一些国家的标准计量部门通过长期的工作, 采用尽可能完善的方法确定了若干种标准缓冲溶液的 pH 值。美国国家标准局(NBS)采用下列电池对标准缓冲溶液精细测定, 得到相应的 pH:



该电池液接电位为零,但 Cl^- 浓度的大小有影响,为此在图上可以把 Cl^- 浓度外推至零来消除。我国标准计量局颁发了六种 pH 标准缓冲溶液及其在 0 ~ 95 的 pH_s 值。表 8 - 7 列出该六种缓冲溶液于 0 ~ 60 的 pH_s 值。

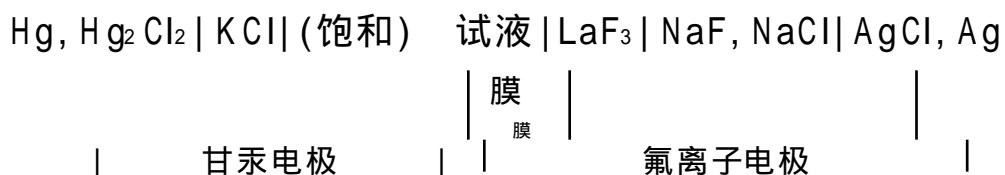
表 8 - 7 pH 基准缓冲溶液的 pH_s 值

温度 $t/^\circ\text{C}$	$0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 四草酸氢钾	25 饱和 酒石酸 氢钾	$0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 邻苯 二甲酸氢钾	$0.025 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 磷酸二氢钾 $0.025 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 磷酸氢二钠	$0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 硼砂	25 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$
0	1.668		4.006	6.981	9.458	13.416
5	1.669		3.999	6.949	9.391	13.210
10	1.671		3.996	6.921	9.330	13.011
15	1.673		3.996	6.898	9.276	12.820
20	1.676		3.998	6.879	9.226	12.637
25	1.680	3.559	4.003	6.864	9.182	12.460
30	1.684	3.551	4.010	6.852	9.142	12.292
35	1.688	3.547	4.019	6.844	9.105	12.130
40	1.694	3.547	4.029	6.838	9.072	11.975
50	1.706	3.555	4.055	6.833	9.015	11.697
60	1.721	3.573	4.087	6.837	8.968	11.426

测定 pH 的仪器——酸度计 酸度计(或称 pH 计)是根据 pH 的实用定义而设计的测定 pH 的仪器,它由电极和电计两部分组成。电极与试液组成工作电池,电池的电动势用电计测量。按照测量电池电动势的方式不同,酸度计可分为直读式和补偿式两种类型。近年来投产的一些仪器,测量精度可达 0.001pH ,测量结果用数字显示,并可配记录仪及微机联用,仪器的精度及自动化程度有很大提高。有关仪器的使用方法可参阅说明书。

离子活(浓)度的测定

测定离子活(浓)度的基本原理 与用 pH 指示电极测定溶液 pH 类似,用离子选择性电极测定离子活度时是把离子选择性电极与参比电极浸入待测溶液组成电池,并测量其电动势。例如,使用氟离子电极测定 F^- 活(浓)度时组成如下的电池:



若忽略液接电位,则电池电动势

$$E = (\text{AgCl/Ag} + \text{膜}) - \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} \quad (8 - 26)$$

(氟离子电极)

将式(8 - 13)

$$\text{膜} = K - 0.059 \lg a_{\text{F}^-}$$

代入式(8 - 26)中,得到电池电动势

$$\begin{aligned} E &= \text{AgCl/Ag} + K - \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} - 0.059 \lg a_{\text{F}^-} \\ &= K - 0.059 \lg a_{\text{F}^-} \end{aligned} \quad (8 - 27)$$

式中 K 为一常数。

对于各种离子选择性电极,可以得出如下一般公式:

$$E = K \pm \frac{2.303 RT}{nF} \lg a \quad (8 - 28)$$

当离子选择性电极作正极时,对阳离子响应的电极, K 后面一项取正值,对阴离子响应的电极, K 后面一项取负值。

K 的数值决定于薄膜、内参比溶液及内外参比电极的电极电位等。

式(8 - 28)说明工作电池的电动势,在一定条件下与待测离子的活度的对数值成直线关系,通过测量电动势可以测定待测离子的活(浓)度。

利用式(8 - 28),与测定溶液 pH 的办法一样,可利用已知离子活度的标准溶液为基准,比较包含待测试液和包含标准溶液的两个工作电池的电动势来确定待测试液的离子活度。但是目前能提供离子选择性电极校正用的标准活度溶液,除 IUPAC 建议用于校正 Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 F^- 离子电极用的标准参比溶液 NaCl 、 KF 、 CaCl_2 外,其他标准溶液尚未见资料报导。因此,逐步建立与使用离子活度标准无疑是今后工作的一个方向。目前常用已知离子浓度的标准溶液进行离子浓度的测定。

测定离子活度的方法

(1) 标准曲线法:将指示电极和参比电极插入一系列含有不同浓度的待测离子的标准溶液中,并在其中加入一定的惰性电解质(称为总离子强度调节缓冲液 TISAB),测定所组成的各个电池的电动势,并绘制 $E_{\text{电池}} - \lg C_i$ 或 $E_{\text{电池}} - \text{pM}$ 关系曲线,如图 8 - 10 所示。在一定浓度范围内,关系曲线是一条直线。然后在待测溶液中也加入同样的 TISAB 溶液,并用同一对电极测定其电动势 E_x ,

TISAB 是 total ionic strength adjustment buffer 的英文缩写。通常由惰性电解质,金属配合剂(作掩蔽剂)及 pH 缓冲剂组成。

再从标准曲线上查出相应的 c_x 。

应当注意, 离子选择性电极的膜电位依赖于离子活度(而不是浓度):

$$E_{\text{膜}} = K + \frac{2.303 RT}{nF} \lg a_i (\text{阳离子})$$

只有当离子活度系数固定不变时, 膜电位才与浓度的对数值成直线关系。

$$\begin{aligned} E_{\text{膜}} &= K + \frac{2.303 RT}{nF} \lg \gamma_i c_i \\ &= K + \frac{2.303 RT}{nF} \lg c_i \end{aligned}$$

(8 - 29)

式中 K 是在一定的离子强度下新的常数, γ_i 是离子的活度系数。

所以必须把离子强度较大的溶液加到标准溶液和试液中, 使溶液的离子强度固定, 从而使离子活度系数不变。而且对试液和标准溶液的测定应在尽可能相同的条件下进行, K 值保持基本一致, 因此可用标准曲线法来测定离子的浓度。测定 F^- 时, 常用的 TISAB 组成为 $NaCl (1 \text{ mol} \cdot L^{-1})$ 、 $HOAc (0.25 \text{ mol} \cdot L^{-1})$ 、 $NaOAc (0.75 \text{ mol} \cdot L^{-1})$ 及柠檬酸钠 ($0.001 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), 它可以维持溶液有较大而稳定的离子强度 ($1.75 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 和适宜的 pH (约等于 5.0), 其中的柠檬酸钠用以掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} , 避免它们对测定 F^- 的干扰。

本法所得标准曲线不如分光光度法的标准曲线稳定, 这与 K 值易受温度、搅拌速度及液接电位等影响有关, 这些影响常表现为标准曲线发生平移, 实际工作时, 每次可检查标准曲线上的 1~2 点, 再通过 1~2 点作标准曲线的平行线, 供分析试液使用。

(2) 标准加入法: 不难理解, 上述方法只能用来测定游离离子的活(浓)度。设试样为金属离子溶液, 离子强度比较大, 且溶液中存在配位剂, 若要测定金属离子总浓度(包括游离的与配位的), 则可采用标准加入法。

设某一试液待测离子浓度为 c_x , 体积为 V_0 , 测得工作电池电动势为 E_1 , E_1 与 c_x 符合如下关系:

$$E_1 = K + \frac{2.303 RT}{nF} \lg \gamma_1 x_1 c_x \quad (8 - 30)$$

式中 γ_1 是活度系数, x_1 是游离(即未配位的)离子的分数。

然后在试液中准确加入一小体积 V_s (约为试液体积的 1/100) 的待测离子

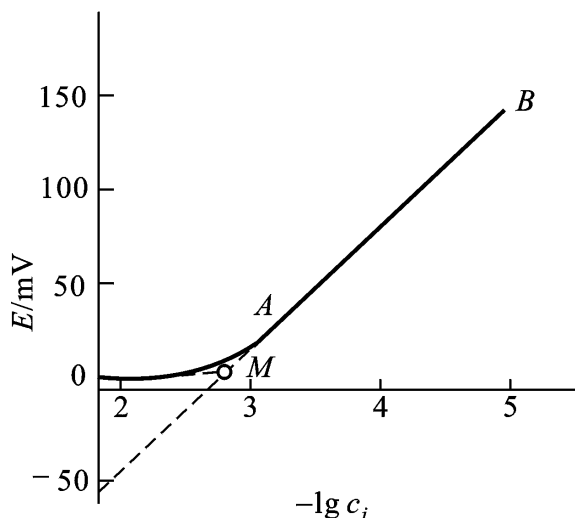


图 8 - 10 标准曲线

的标准溶液(浓度为 c_s , 此处 c_s 约为 c_x 的 100 倍), 测得工作电池电动势为 E_2 , 于是

$$E_2 = K + \frac{2.303 RT}{nF} \lg(x_2 c_x + x_2 c) \quad (8-31)$$

这里 c 是加入标准溶液后试样浓度的增加量。

$$c = \frac{V_s c_s}{V_0}$$

式(8-31)中 x_2 和 x_1 分别为加入标准溶液后的活度系数和游离离子的分数。由于 $V_s \ll V_0$, 试液的活度系数可认为实际上保持恒定, 即 $x_1 = x_2$, 假定 $x_1 = x_2$, 则

$$E_2 - E_1 = E = \frac{2.303 RT}{nF} \lg \left(1 + \frac{c}{c_x} \right)$$

令 $S = \frac{2.303 RT}{nF}$, 则

$$E = S \lg \left(1 + \frac{c}{c_x} \right)$$

即

$$c_x = c (10^{E/S} - 1)^{-1} \quad (8-32)$$

此法的优点是仅需一种标准溶液, 操作简单快速, 适用于组成比较复杂, 份数较少的试样。为获得正确结果, 必须保证加入标准溶液后, 试液离子强度无显著变化。

在使用标准加入法时, 如果用作图求算待测离子浓度, 则此法称为格氏作图法, 具体内容可参考有关资料。

影响测定准确度的因素 从电极性能、待测离子的性质等方面考虑, 影响测定准确度的主要因素有如下几种。

(1) 温度: 由式(8-28)可知, 温度 T 不但影响直线的斜率, 也影响直线的截距, K 包括参比电极电位、膜的内表面膜电位、液接电位等。这些电位数值都与温度有关, 所以在整个测定过程中如保持温度恒定, 可以提高测定的准确度。

(2) 电动势的测量: 电动势测量的准确度直接影响测定的准确度。由(8-28)式知 E 随 $\lg a$ 改变而变化, 则

加入小体积 V_s 的标准溶液后, 应使溶液中增加的浓度尽量与待测液原来的浓度接近, 以提高方法的准确度。

参考徐培方等编. 电化学分析. 北京: 地质出版社, 1985

$$dE = \frac{RT}{nF} \frac{da}{a}$$

25 时

$$\frac{RT}{nF} = \frac{0.2568}{n}$$

故

$$\frac{da}{a} = \frac{ndE}{0.2568}, \text{当 } E \text{ 发生 } 1 \text{ mV 测量误差时}$$

即 $dE = 1 \text{ mV}$ 时, 活度(或浓度)相对误差

$\frac{da}{a} = 3.9n\%$, 对一价离子 $n = 1$ 相对误差为 3.9% , 对二价离子, $n = 2$, 则相对误差为 7.8% , 因此, 测量电位所用的仪器必须具有很高的灵敏度和相当的准确性。事实上, 测量误差是很难消除的。

另外, 在测定过程中, 为了使 K 值基本上保持不变, 必须严格控制实验条件。但 K 值的漂移总是难免的, 所以应每天进行校正。

(3) 干扰离子: 干扰离子之所以发生干扰作用, 有的是由于它能直接与电极发生作用, 有的是由于它能与待测离子反应生成一种在电极上不发生响应的物质。干扰离子的存在, 不仅给测定带来误差, 而且使电极响应时间增长。

为了消除干扰离子的影响, 可以加入掩蔽剂, 只有在必要时才预先分离干扰离子。

(4) 溶液的 pH: 因为 H^+ 或 OH^- 能影响某些测定, 所以必须控制溶液的 pH, 必要时, 应使用缓冲剂。如用氟离子电极测定 F^- 时 pH 控制在 $5 \sim 7$ 。又如用以测定一价阳离子的玻璃电极(例如钠电极), 一般对 H^+ 敏感, 所以试液的 pH 不能太小。

(5) 待测离子浓度: 电极可以测定的浓度范围大体是 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检测下限主要由构成膜的活性体系本身的性质所决定。例如, 沉淀膜电极所能测定的离子活度不能低于沉淀本身溶解而产生的离子活度。测定的浓度范围还与电极的种类, 电极的质量, 共存离子的干扰和溶液的 pH 等有关, 干扰离子浓度越高, 可能测定的离子浓度下限就越高。

(6) 电位平衡时间: 所谓电位平衡时间是指电极浸入试液后获得稳定的电位所需的时间。平衡时间越短越好, 它与以下几个因素有关:

待测离子到达电极表面的速率: 搅拌溶液可加速待测离子到达电极表面的速率。

待测溶液浓度: 在通常情况下, 电极在浓溶液中比在稀溶液中响应快; 溶液越稀, 电极响应时间越长。

膜厚度: 在保证有良好的机械性能条件下, 薄膜越薄, 响应越快。

介质离子强度:通常情况下,在含有大量非干扰离子的场合,响应比较快。

薄膜表面光洁度:薄膜表面光洁的比不光洁的响应快。

离子选择性电极的应用

用离子选择性电极进行测定的优点主要是快速、简便。由于电极对待测离子有选择性响应,因此常常可以避免分离干扰离子的麻烦手续。对于不透明溶液和某些粘稠液,也可直接测量。电极响应很快,在多数情况下响应是瞬时的,即使在不利条件下也能在几分钟内得出读数,测定所需的试样很少,若使用特制的电极,所需试液可以少至几微升。与其他仪器分析方法比较,本法所需的仪器设备较为简单。由于具有上述优点,离子选择性电极技术发展很快,现有的商品离子选择电极,国内外已达 30 余种,可用以直接或间接测定 50 多种离子,应用于各个领域。我国对离子选择性电极技术进行了广泛的研究,已制成 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 CN^- 、 NO_3^- 、 NH_3 和 SO_2 等离子选择性电极。生物电极也逐步得到应用,如血液中葡萄糖的检测。离子选择性电极在生产过程控制和环境监测方面也得到应用。

离子选择性电极不仅用于直接法测定,它作为指示电极也广泛应用于电位滴定法中,从而扩大了电位滴定应用的范围。

总之,离子选择性电极的应用是很有发展前途的,但由于离子选择性电极目前还处于发展阶段,实际应用中还受到一些限制,首先是电位测定法误差较大,当要求相对误差小于 2% 时,一般不宜用此法。

另外关于膜电极的有关理论,电极制造,消除干扰以提高电极的选择性能方面,还有待于进一步研究和完善。

§ 8 - 5 电位滴定法

当滴定反应平衡常数较小,滴定突跃不明显,或试液有色、浑浊,用指示剂指示终点有困难时,可以采用电位滴定法,即根据滴定过程中化学计量点附近的电位突跃来确定终点。

电位滴定法以测量电位变化为基础,它比直接电位法具有较高的准确度和精密度。但分析时间较长,如能使用自动电位测定仪,计算机处理数据,则可达到简便、快速的目的。

电位滴定法的仪器装置

电位滴定法所用的基本仪器装置如图8-11所示。它包括滴定管、滴定池、指示电极、参比电极、搅拌器、测量电动势的仪器。市售的电位滴定计也是由这些部件构成的。测量电动势可以用电位计,也可以用直流毫伏计。因为在电位滴定的过程中需多次测量电动势,所以使用能直接读数的毫伏计较为方便。

在滴定过程中,每加一次滴定剂,测量一次电动势,直到超过化学计量点为止。这样就得到一系列的滴定剂用量(V)和相应的电动势(E)数值。表8-8是用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液滴定氯离子溶液时所得到的数据。

指示电极是银电极,参比电极是饱和甘汞电极。

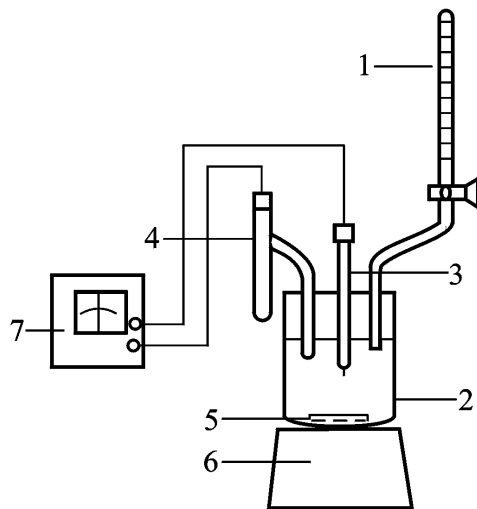


图8-11 电位滴定用的基本仪器装置

- 1—滴定管 2—滴定池 3—指示电极
4—参比电极 5—搅拌棒 6—电磁搅拌器
7—电位计

表8-8 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液滴定 NaCl 溶液

加入 AgNO_3 的体积 V/mL	$\frac{E}{V}$	$\frac{E/V}{V/\text{mL}}$	$\frac{^2 E}{V^2}$	加入 AgNO_3 的体积 V/mL	$\frac{E}{V}$	$\frac{E/V}{V/\text{mL}}$	$\frac{^2 E}{V^2}$
5.0	0.062	0.002		24.20	0.194	0.39	2.8
15.0	0.085	0.004		24.30	0.233	0.83	4.4
20.0	0.107	0.008		24.40	0.316	0.24	-5.9
22.0	0.123	0.015		24.50	0.340	0.11	-1.3
23.0	0.138	0.016		24.60	0.351	0.07	-0.4
23.50	0.146	0.050		24.70	0.358	0.050	
23.80	0.161	0.065		25.00	0.373	0.024	
24.00	0.174	0.09		25.50	0.385		
24.10	0.183	0.11					

如果单盐桥电极的填充溶液中,含有待测离子或含有会干扰电极对待测离子响应的某种离子(如 Cl^- 对 AgNO_3 滴定卤素离子发生干扰),则应使用双盐桥参比电极,它包括内充填溶液室和外充填溶液室,由一个陶瓷塞相连,外充填液常用 KNO_3 、 K_2SO_4 等。

电位滴定终点的确定方法

利用表 8 - 8 数据,可用下列方法确定终点。

E - V 曲线法 用表 8 - 8 数据绘制 E - V 曲线,如图 8 - 12 所示, E (纵轴)代表电池电动势 (V 或 mV), V (横轴)代表所加滴定剂的体积,在 S 形滴定曲线上,作两条与滴定曲线相切的平行直线,两平行线的等分线与曲线的交点为曲线的拐点,对应的体积即滴定至终点时所需的体积。

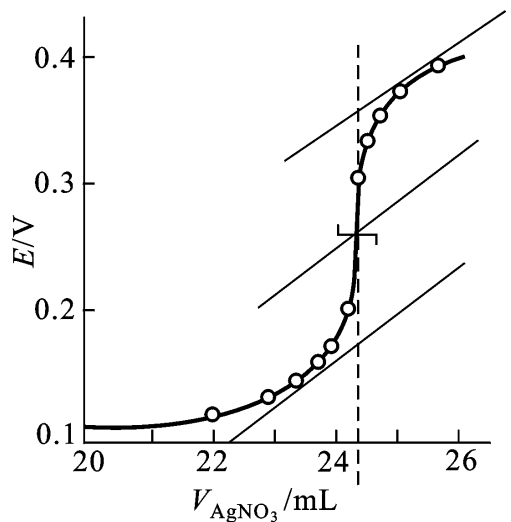


图 8 - 12 E - V 曲线

E/ΔV - V 曲线法 E/ΔV 代表

E 的变化值与相对应的加入滴定剂体积的增量 (ΔV) 的比,它是 $\frac{dE}{dV}$ 的估计值。

例如,在 24.10 mL 和 24.20 mL 之间,相应的

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{0.194 - 0.183}{24.20 - 24.10} = 0.11$$

用表 8 - 8 中 E/ΔV 值绘成 E/ΔV - V 曲线,如图 8 - 13 所示。曲线的最高点对应于滴定终点。曲线的一部分是用外延法绘出的。

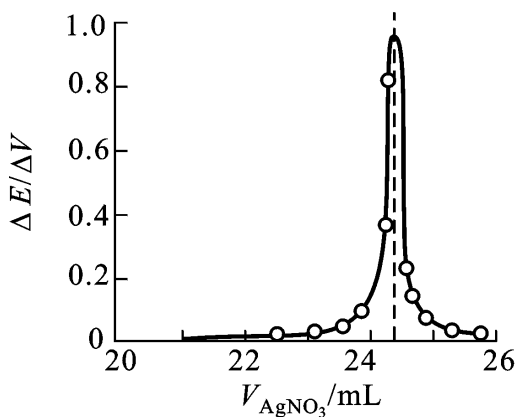


图 8 - 13 $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ 曲线

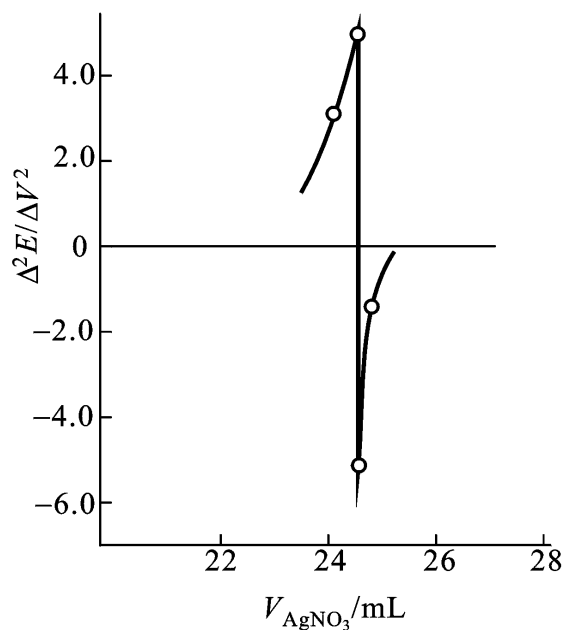


图 8 - 14 $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} - V$ 曲线

二级微商法 这种方法基于 $E/V - V$ 曲线的最高点正是二级微商 d^2E/dV^2 等于零处。可以通过绘制二级微商曲线图(如图 8 - 14 所示), 或通过计算求得终点。例如
对应于 24.30 mL

$$\frac{d^2E}{dV^2} = \frac{\frac{E}{V_2} - \frac{E}{V_1}}{V}$$

对应于 24.40 mL

$$\frac{d^2E}{dV^2} = \frac{0.24 - 0.83}{24.45 - 24.35} = -5.9$$

用内插法算出对应于 d^2E/dV^2 等于零时的体积:

$$V = 24.30 + 0.10 \times \frac{4.4}{4.4 + 5.9} = 24.34 \text{ mL}$$

这就是滴定终点时 AgNO_3 溶液的消耗量。

直线法 直线法的基本原理及求终点体积的具体步骤可以参考《线性滴定法》。

电位滴定法的应用

电位滴定法在滴定分析中应用非常广泛, 除能应用于各类滴定分析外, 还能用以测定一些化学常数, 如酸(碱)的离解常数, 电对的条件电极电位等。下面简单介绍其在各类滴定分析中的应用。

酸碱滴定 一般酸碱滴定都可使用电位滴定法, 尤其是对弱酸弱碱的滴定, 使用电位滴定法更有实际意义。滴定中常用玻璃电极, 锑电极等作指示电极, 用甘汞电极作参比电极。

太弱的酸和碱或不易溶于水而溶于有机溶剂的酸(碱), 不能在水溶液中滴定, 但可以在非水溶液中滴定。很多非水滴定都可以用电位法指示终点。例如在醋酸介质中可以用 HClO_4 溶液滴定吡啶; 在乙醇介质中可以用 HCl 溶液滴定三乙醇胺; 在异丙醇和乙二醇的混合介质中可滴定苯胺和生物碱; 在二甲基甲酰胺或乙二胺介质中可以滴定苯酚及其他弱酸。在丙酮介质中可以滴定高氯酸、盐酸、水杨酸的混合物等。

为简便计, d^2E/dV^2 之值可用表 8 - 8 中第三栏内 E/V 的后一数值减去前一数值而得到。
汪葆浚等编. 线性滴定法. 北京: 高等教育出版社, 1985

又如测定润滑剂、防腐剂、有机工业原料等有机物质中游离酸或化合酸时，因这些有机物质不溶于水，所以必须将它们溶于有机溶剂后再以氢氧化钾的酒精溶液来进行电位滴定。

沉淀滴定 在沉淀滴定中使用最广泛的指示电极是银电极。参比电极用甘汞电极或玻璃电极。如 GB 12595—1990, NaCl 滴定 AgNO_3 (SEC - Ag)。滴定 Ag^+ 或卤素离子时应用双盐桥甘汞电极，选用 NH_4NO_3 或 KNO_3 作外盐桥溶液。以银电极为指示电极，可用 AgNO_3 溶液滴定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CNS^- 、 S^{2-} 、 CN^- 等离子以及一些有机酸的阴离子。

此外以汞电极作指示电极，可用 HgNO_3 溶液滴定 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 、 S^{2-} 、 CNS^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等离子；用铂电极作指示电极，可用 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液滴定 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 等离子，还可间接测定 SO_4^{2-} 。

也可以用卤化银薄膜电极或硫化银薄膜电极等离子选择性电极作指示电极，以 AgNO_3 溶液滴定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 等离子，如 GB 10736—1989, AgNO_3 滴定 KCl (Ag - ISE)。这些离子选择性电极与传统的银电极比较，具有较能抗表面中毒等优点。

当滴定剂与数种待测离子生成的沉淀的溶度积差别相当大时可以进行连续滴定而不需预先进行分离。例如，对 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的混合物，可以进行连续滴定。

图 8 - 15 所示采用银电极作指示电极，用 AgNO_3 溶液连续滴定氯化物、溴化物和碘化物混合溶液的滴定曲线。由于 AgI 的溶度积最小，碘离子的滴定突跃最先出现，然后是溴离子，最后是氯离子。

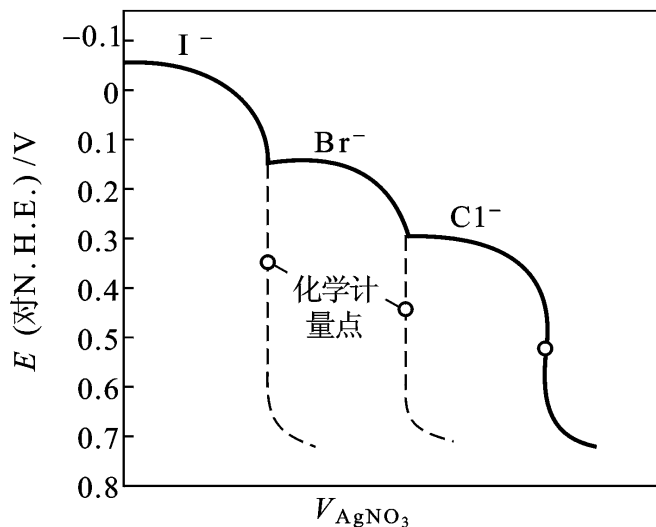


图 8 - 15 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液连续滴定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- (各 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 混合液的理论滴定曲线；虚线表示单独滴定 I^- 和 Br^- 的曲线

氧化还原滴定 在氧化还原滴定中,一般以铂(或金)电极为指示电极,以甘汞电极或钨电极为参比电极。我们知道,将铂电极浸入含有氧化还原体系的溶液时,电极电位

$$= E^{\text{铂}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

在氧化还原滴定中,化学计量点附近 $a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}$ 发生急剧变化,使铂电极电位发生突跃。

以铂电极为指示电极,可以用 KMnO_4 溶液滴定 I^- 、 NO_2^- 、 Fe^{2+} 、 V^{4+} 、 Sn^{2+} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等离子,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 、 I^- 、 Sb^{3+} 等离子,用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液滴定 Co^{2+} 等。

配位滴定 在配位滴定中以使用 EDTA 的配位滴定法应用最为广泛。使用 EDTA 的电位滴定法有两种。最早的方法是利用待测离子的变价的氧化还原体系进行电位滴定,即利用某些氧化还原体系(例如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 等)在滴定过程中的电位变化来确定终点。指示电极用铂电极,参比电极用甘汞电极。近年来,使用汞电极的电位滴定受到了人们的重视。使用汞电极为指示电极,可用 EDTA 滴定 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 等多种金属离子。

配位滴定的终点也可以用离子选择性电极指示。例如,以氟离子电极为指示电极,可以用镧滴定氟化物,可以用氟化物滴定铝。以钙离子电极作指示电极,可以用 EDTA 滴定钙等。电位滴定法把离子选择性电极的使用范围更加扩大了,可以测定某些对电极没有选择性的离子(例如 Al^{3+})。

现将各类滴定法中经常使用的电极归纳于表 8-9 中。

表 8-9 用于各种滴定法的电极

滴定方法	参比电极	指示电极
酸碱滴定	甘汞电极	玻璃电极,锑电极
沉淀滴定	甘汞电极,玻璃电极	银电极,硫化银薄膜电极等选择性电极
氧化还原滴定	甘汞电极,钨电极,玻璃电极	铂电极
配位滴定	甘汞电极	铂电极,汞电极,银电极,氟离子,钙离子等选择性电极

§ 8-6 电位分析法计算示例

例 1 计算下列电池的电动势(25)。

Hg|Hg₂Cl₂|KCl(0.10 mol·L⁻¹) 邻苯二甲酸氢钾(0.050 mol·L⁻¹)|H₂(100 kPa)|Pt

解:以 KHP 表示邻苯二甲酸氢钾,由表 8 - 1 知 0.1 mol·L⁻¹ 甘汞电极 25 °C 时, E = 0.336 V,由附录一, H₂P 的 pK_{a1} = 2.89, pK_{a2} = 5.54,根据 E = E₍₊₎ - E₍₋₎ = E_{2H⁺/H₂} - 0.336,而

$$E_{2H^+/H_2} = E_{2H^+/H_2}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg [H^+]^2 = 0.059 \lg [H^+]$$

$$0.059 \lg K_{a_1} K_{a_2} = 0.059 \times (-4.22) = -0.249$$

故

$$E = -0.249 - 0.336 = -0.585 \text{ V}$$

例 2 下列电池

S²⁻ 选择电极 | S²⁻ = 1.00 × 10⁻³ mol·L⁻¹ | SCE

测定其电动势,25 °C 时为 -0.315 V,用含 S²⁻ 试液代替已知 S²⁻ 浓度的溶液,测得其电动势为 -0.248 V,计算试液中 S²⁻ 的浓度。

解:本题中离子选择性电极作负极,则式(8 - 28)改为

$$E = K + \frac{0.059}{2} \lg a_{S^{2-}}$$

即

$$-0.315 = K + \frac{0.059}{2} \lg 1.00 \times 10^{-3}$$

$$-0.248 = K + \frac{0.059}{2} \lg a_{S^{2-}}$$

(1) - (2) 整理得 $\frac{(-0.315 + 0.248) \times 2}{0.059} = 3 - \lg a_{S^{2-}}$

即 $\lg a_{S^{2-}} = -0.73 \quad [S^{2-}] = 10^{-0.73} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.186 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

试液中 S²⁻ 浓度为 0.186 mol·L⁻¹。

例 3 下述电池的电动势为 0.981 V(25 °C):

Zn|Zn²⁺ (5.0 × 10⁻³ mol·L⁻¹), NH₃ (0.120 mol·L⁻¹) | SHE

试计算下述反应的平衡常数



解: E = E_{SHE} - E_{Zn²⁺/Zn} = -E_{Zn²⁺/Zn} = -\frac{0.059}{2} \lg [Zn^{2+}]

而

$$[Zn^{2+}] = [Zn(NH_3)_4^{2+}] / K_{Zn(NH_3)_4^{2+}} \cdot [NH_3]^4$$

令

$$[Zn(NH_3)_4^{2+}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [NH_3] = 0.120 - 4 \times 5.0 \times 10^{-3} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故

$$0.981 = 0.763 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{5.0 \times 10^{-3}}{K \times [0.10]^4}$$

即

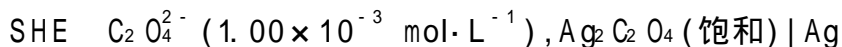
$$\frac{(0.981 - 0.763) \times 2}{0.059} = \lg \frac{K \times 10^{-4}}{5.0 \times 10^{-3}} = \lg K_{Zn(NH_3)_4^{2+}} \times 10^{-1.70}$$

$$\lg K_{Zn(NH_3)_4^{2+}} = 10^{9.09}$$

故

$$K_{Zn(NH_3)_4^{2+}} = 1.2 \times 10^9$$

例4 下述电池的电动势为 0.584 V,



试计算 $Ag_2C_2O_4$ 的 K_{sp} (25)。

$$\text{解: } E = (+) - (-) = E_{Ag^+/Ag} - E_{SHE} = E_{Ag^+/Ag} + 0.059 \lg [Ag^+]$$

而

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[C_2O_4^{2-}]^{\frac{1}{2}}}$$

故

$$E = E_{Ag^+/Ag} + \frac{0.059}{2} \lg K_{sp} - \frac{0.059}{2} \lg [C_2O_4^{2-}]$$

即

$$0.584 = 0.799 - \frac{0.059}{2} \times (-3) + \frac{0.059}{2} \lg K_{sp}$$

故 $\lg K_{sp} = -10.29$, 则 $K_{sp} = 5.1 \times 10^{-11}$ 。

例5 称 2.00 g 一元弱酸 HA (相对分子质量为 120) 溶于 50 mL 水中, 用 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定, 用标准甘汞电极 (NCE) 作正极, 氢电极作负极, 当酸中和一半时, 在 30 下测得 $E = 0.58 \text{ V}$, 完全中和时, $E = 0.82 \text{ V}$, 计算试样中 HA 的质量百分数。

$$30 \text{ 时 } \frac{RT}{F} = 0.060$$

解: 由题意知电池组成为



$$E = E_{NCE} - E_{2H^+/H_2}, \text{ 而 } E_{2H^+/H_2} = 0.060 \lg [H^+] = -0.060 \text{ pH}$$

故

$$E - E_{NCE} = 0.060 \text{ pH}$$

即

$$\text{pH} = \frac{E - E_{NCE}}{0.060}$$

当酸中和一半时

$$\text{pH} = \frac{0.58 - 0.28}{0.060} = 5.00, \text{ p}K_a = 5.00$$

当酸完全中和时

$$\text{pH}_{\text{ap}} = \frac{0.82 - 0.28}{0.060} = 9.00$$

而化学计量点时,生成产物为 A^- , 其 $[\text{OH}^-] = K_b c_{\text{A}^-}$

即

$$c_{\text{A}^-} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_b} = \frac{[1.0 \times 10^{-5}]^2}{K_w / K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-9}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据反应



$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HA}} = n_{\text{A}^-}$$

即

$$c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = c_{\text{A}^-} \cdot V_{\text{A}^-}$$

即

$$0.200 \times V_{\text{NaOH}} = 0.10 \times (50 + V_{\text{NaOH}})$$

则 $V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL}$, 即化学计量点时滴入 NaOH 溶液 50 mL , 故

$$c_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HA}}} = \frac{0.200 \times 50}{50} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

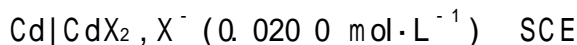
$$w_{\text{HA}} = \frac{0.20 \times 50 \times \frac{120}{1000}}{2.00} \times 100\% = 60\%$$

思考题

1. 参比电极和指示电极有哪些类型? 它们的主要作用是什么?
2. 直接电位法的依据是什么? 为什么用此法测定溶液 pH 时, 必须使用标准 pH 缓冲溶液?
3. 简述 pH 玻璃电极的作用原理。
4. pH 实用定义(或 pH 标度)的含意是什么?
5. 试讨论膜电位、电极电位和电池电动势三者之间的关系。
6. 用电位法如何测定酸(碱)溶液的电离常数, 配合物的稳定常数及难溶电解质的 K_{sp} ?
7. 如何从氧化还原电位滴定实验数据计算氧化还原电对的条件电极电位?
8. 如何估量离子选择性电极的选择性?
9. 直接电位法测定离子活度的方法有哪些? 哪些因素影响测定的准确度?
10. 测定 F^- 浓度时, 在溶液中加入 TISAB 的作用是什么?
11. 电位滴定法的基本原理是什么? 有哪些确定终点的方法?
12. 试比较直接电位法和电位滴定法的特点。为什么一般说后者较准确?
13. 用 AgNO_3 电位滴定含相同浓度的 I^- 和 Cl^- 的溶液, 当 AgCl 开始沉淀时, AgI 是否已沉淀完全?
14. 在下列各电位滴定中, 应选择何种指示电极和参比电极? NaOH 滴定 HA ($K_a c = 10^{-8}$); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} ; EDTA 滴定 Ca^{2+} ; AgNO_3 滴定 NaCl 。

习 题

1. 测得下列电池的电动势为 0.972 V (25 °C);

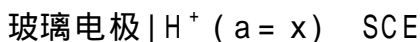


已知 $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\ominus = -0.403 \text{ V}$, 忽略液接电位, 计算 CdX_2 的 K_{sp} 。

(提示: CdX_2 为镉的难溶盐)

答: 3.8×10^{-15}

2. 当下列电池中的溶液是 $\text{pH} = 4.00$ 的缓冲溶液时, 在 25 °C 测得电池的电动势为 0.209 V:



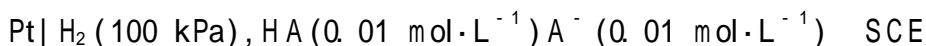
当缓冲溶液由未知溶液代替时, 测得电池电动势如下: (a) 0.312 V; (b) 0.088 V; (c) -0.017 V。试计算每种溶液的 pH 。

答: 5.75; 1.95; 0.17

3. 用标准甘汞电极作正极, 氢电极作负极与待测的 HCl 溶液组成电池。在 25 °C 时, 测得 $E = 0.342 \text{ V}$ 。当待测液为 NaOH 溶液时, 测得 $E = 1.050 \text{ V}$ 。取此 NaOH 溶液 20.0 mL, 用上述 HCl 溶液中和完全, 需用 HCl 溶液多少毫升?

答: 20.0 mL

4. 25 °C 时, 下列电池的电动势为 0.518 V (忽略液接电位):



计算弱酸 HA 的 K_{a} 值。

答: 2.29×10^{-5}

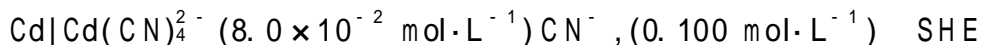
5. 已知电池



测得 $E = 0.672 \text{ V}$ 。计算 HA 的离解常数 (忽略液接电位)。

答: 8.3×10^{-8}

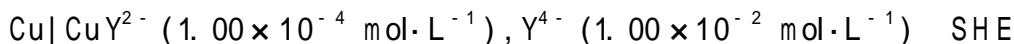
6. 测得下列电池电动势为 0.873 V (25 °C):



试计算 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 的稳定常数。

答: 7.1×10^{18}

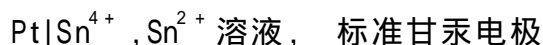
7. 为了测定 CuY^{2-} 的稳定常数, 组成下列电池:



25 °C 时, 测得电池电动势为 0.277 V, 计算 $K_{\text{CuY}^{2-}}$ 值。

答: 8.3×10^{18}

8. 下列电池



30 °C 时, 测得 $E = 0.07 \text{ V}$ 。计算溶液中 $[\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}]$ 比值 (忽略液接电位)。

答: $[\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}] = 100$

9. 在 60 mL 溶解有 2 mmol Sn^{2+} 溶液中插入铂电极 (+) 和 SCE (-), 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

的 Ce^{4+} 溶液进行滴定,当加入 20.0 mL 滴定剂时,电池电动势的理论值应是多少?

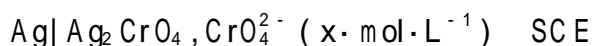
10. 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeSO_4 溶液中,插入 Pt 电极 (+) 和 SCE (-), 25 时测得 $E = 0.395 \text{ V}$, 有多少 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ?

答: 0.56 %

11. 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{2+} 溶液在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ce^{4+} 溶液滴定,用 Pt (+), SCE (-) 组成电池,测得电池电动势为 0.50 V 。此时已加入多少毫升滴定剂?

答: 18.46 mL

12. 下列电池



测得 $E = -0.285 \text{ V}$, 计算 CrO_4^{2-} 的浓度(忽略液接电位)。

已知 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9.0 \times 10^{-12}$

答: $1.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

13. 设溶液中 $\text{pBr} = 3$, $\text{pCl} = 1$, 如用溴电极测定 Br^- 活度, 将产生多大误差? 已知电极的 $K_{\text{Br}^-, \text{Cl}^-} = 6 \times 10^{-3}$ 。

答: 相对误差 60%, 相当于 0.2 个 pBr 单位

14. 某种钠敏感电极的选择系数 $K_{\text{Na}^+, \text{H}^+}$ 约为 30 (说明 H^+ 存在将严重干扰 Na^+ 的测定)。如用这种电极测定 $\text{pNa} = 3$ 的 Na^+ 溶液, 并要求测定误差小于 3%, 则试液的 pH 必须大于几?

答: $\text{pH} > 6$

15. 以 SCE 作正极, 氟离子选择性电极作负极, 放入 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟离子溶液中, 测得 $E = -0.159 \text{ V}$ 。换用含氟离子试液, 测得 $E = -0.212 \text{ V}$ 。计算试液中氟离子浓度。

答: $1.26 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

16. 有一氟离子选择性电极, $K_{\text{F}^-, \text{OH}^-} = 0.10$, 当 $[\text{F}^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 能允许的 $[\text{OH}^-]$ 为多大(设允许测定误差为 5%)?

17. 在 25 时用标准加入法测定 Cu^{2+} 浓度, 于 100 mL 铜盐溶液中添加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 1 mL, 电动势增加 4 mV。求原溶液的总铜离子浓度。

18. 用钙离子选择性电极和 SCE 置于 100 mL Ca^{2+} 试液中, 测得电位为 0.415 V 。加入 2 mL 浓度为 $0.218 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 标准溶液后, 测得电位为 0.430 V 。计算 Ca^{2+} 的浓度。

答: $1.96 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

19. 下列体系电位滴定至化学计量点时的电池电动势(用 SCE 作负极)为多少?

(a) 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 介质中, 用 Ce^{4+} 滴定 Sn^{2+} ;

(b) 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 介质中, 用 Fe^{3+} 滴定 U^{IV} ;

(c) 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 介质中, 用 Ce^{4+} 滴定 VO^{2+} 。

答: 0.276 V ; 0.256 V ; 0.976 V

20. 下列是用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液电位滴定某弱酸试液[10 mL 弱酸 + 10 mL

(1 mol·L⁻¹) NaNO₃ + 80 mL 水]的数据:

NaOH 滴入量 V/ mL	pH	NaOH 滴入量 V/ mL	pH	NaOH 滴入量 V/ mL	pH
0.00	2.90	6.00	4.03	9.00	6.80
1.00	3.01	7.00	4.34	9.20	9.10
2.00	3.15	8.00	4.81	9.40	9.80
3.00	3.34	8.40	5.25	9.60	10.15
4.00	3.57	8.60	5.61	9.80	10.41
5.00	3.80	8.80	6.20	10.00	10.71

- (a) 绘制 pH - V 滴定曲线及 pH/ V - V 曲线, 并求 V_{ep}。
 (b) 用二阶微商法计算 V_{ep}, 并与(a)的结果比较。
 (c) 计算弱酸的浓度。
 (d) 化学计量点的 pH 值应是多少?

21. 用氟离子选择性电极作负极: SCE 作正极, 取不同体积的含 F⁻ 标准溶液 (c_{F⁻} = 2.0 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹), 加入一定量的 TISAB, 稀释至 100 mL, 进行电位法测定, 测得数据如下:

F ⁻ 标准溶液的体积 V/ mL	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
测得电池电动势 E/ mV	-400	-391	-382	-365	-347	-330	-314

取试液 20 mL, 在相同条件下测定, E = -359 mV。

- (a) 绘制 E⁻ - lg c_{F⁻} 工作曲线。
 (b) 计算试液中 F⁻ 的浓度。

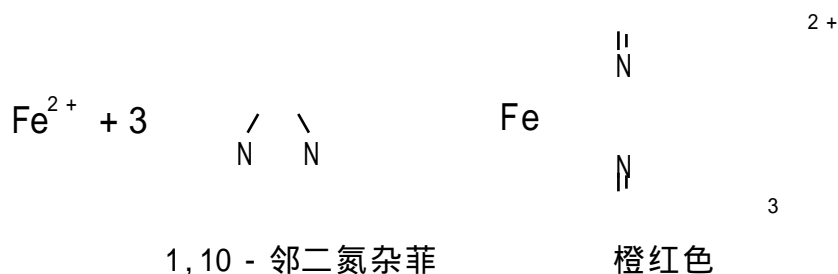
吸光光度法 (Spectrophotometry)

- § 9 - 1 吸光光度法基本原理
- § 9 - 2 光度计及其基本部件
- § 9 - 3 显色反应及显色条件的选择
- § 9 - 4 吸光度测量条件的选择
- § 9 - 5 吸光光度法的应用
- § 9 - 6 紫外吸收光谱法简介

基于物质对光的选择性吸收而建立的分析方法称为吸光光度法,包括比色法,可见分光光度法 (visible spectrophotometry) 及紫外分光光度法 (ultraviolet spectrophotometry) 等。本章重点讨论可见分光光度法。

许多物质是有颜色的,如高锰酸钾水溶液呈深紫色, Cu^{2+} 水溶液呈蓝色。这些物质愈浓,颜色愈深。可以用比较颜色的深浅来测定物质的浓度,这种测定方法就称为比色分析法。随着近代测试仪器的发展,目前已普遍地使用分光光度计测量物质的吸光程度。应用分光光度计的分析方法称为分光光度法。

例如,含铁量为 0.001% 的试样,若用滴定法测定,称量 1 g 试样,仅含铁 0.01 mg,用 $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液来滴定,仅需消耗 0.02 mL 即达终点。一般滴定管的读数误差为 0.02 mL。显然,不能用滴定法测定上述试样中微量铁。但是如果将含 0.01 mg 铁的试样,在容量瓶中配成 50 mL 溶液,在一定条件下,用 1,10 - 邻二氮杂菲显色,即生成橙红色的 1,10 - 邻二氮杂菲亚铁配合物:



就可以用吸光光度法来测定。

通常吸光光度法所测试液的浓度下限达 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 具有较高的灵敏度,适用于微量组分的测定。某些新技术如催化分光光度法,灵敏度更高可达 $\sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

吸光光度法测定的相对误差约为 2% ~ 5%, 可满足微量组分测定对准确度的要求。另外,吸光光度法测定迅速,仪器操作简单,价格便宜,应用广泛,几乎所有的无机物质和许多有机物质的微量成分都能用此法进行测定。它还常用于化学平衡等的研究。因此吸光光度法对生产或科学研究都有极其重要的意义。

§ 9 - 1 吸光光度法基本原理

物质对光的选择性吸收

当光束照射到物质上时,光与物质发生相互作用,于是产生反射、散射、吸

收或透射,如图 9 - 1 所示。若被照射物系均匀溶液,则光的散射可以忽略。

人眼能感觉到的光称为可见光。在可见光区,不同波长的光呈现不同的颜色。当一束白光(由各种波长的光按一定比例组成)如日光或白炽灯光等通过某一有色溶液时,一些波长的光被溶液吸收,另一些波长的光则透过。透射光(或反射光)刺激人眼而使人感觉到颜色的存在。因此溶液的颜色由透射光的波长所决定。能够组成白光的两种光称为补色光,两种颜色互为补色。如硫酸铜溶液因吸收白光中的黄色光而呈现蓝色,黄色与蓝色即为补色。表 9 - 1 列出了物质颜色与吸收光颜色的互补关系。

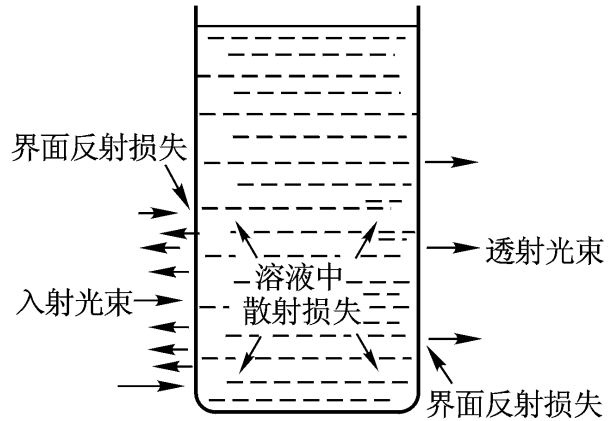
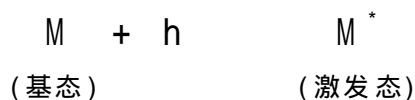


图 9 - 1 溶液对光的作用示意图

表 9 - 1 物质颜色与吸收光颜色的互补关系

物 质 颜 色	吸 收 光	
	颜色	波长/ 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 ~ 780

当一束光照射到某物质或其溶液时,组成该物质的分子、原子或离子与光子发生“碰撞”,光子的能量被分子、原子所吸收,使这些粒子由最低能态(基态)跃迁到较高能态(激发态):



被激发的粒子约在 10^{-8} s 后又回到基态,并以热或荧光等形式释放能量。

分子、原子或离子具有不连续的量子化能级,如图 9 - 2。仅当照射光的光子能量($h\nu$)与被照射物质粒子的基态和激发态能量之差相当时才能发生吸收。不同的物质微粒由于结构不同而具有不同的量子化能级,其能量差也不相同。

所以物质对光的吸收具有选择性。

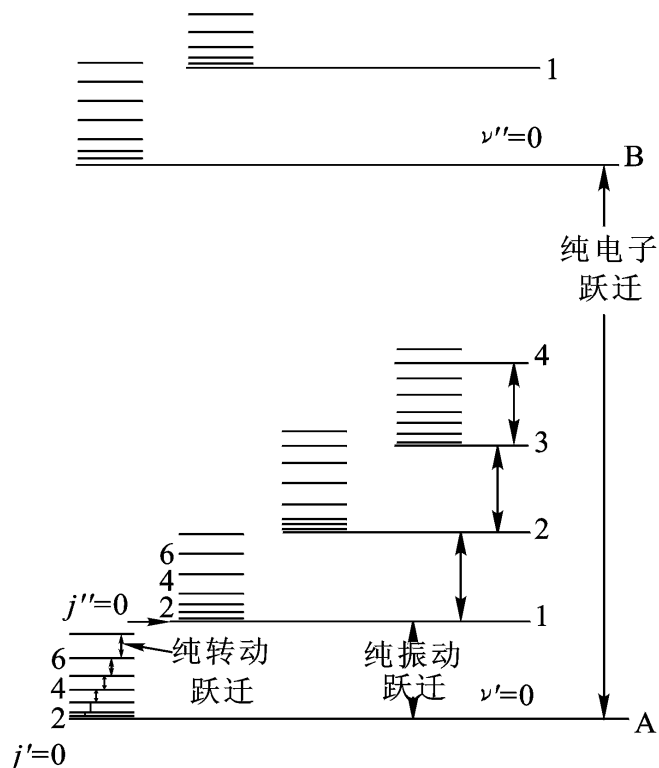


图 9 - 2 双原子分子能级跃进
A, B 为电子能级, $\nu'' = 0, 1, 2, \dots$ 为 A 中各振动能级, $j = 0, 1, 2, \dots$ 为 $\nu'' = 0$ 振动能级中各转动能级

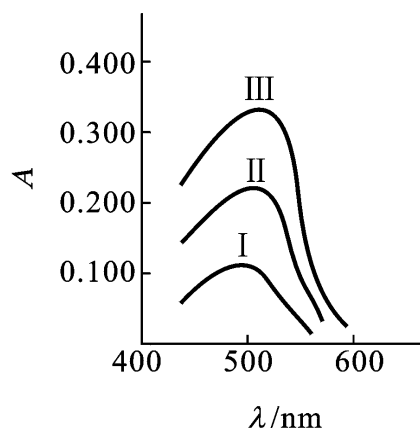


图 9 - 3 1,10 - 邻二氮杂菲亚铁溶液的吸收曲线

将不同波长的光透过某一固定浓度和厚度的有色溶液,测量每一波长下有色溶液对光的吸收程度(即吸光度 A),然后以波长为横坐标,以吸光度 A 为纵坐标作图,即可得吸收曲线(吸收光谱, absorption spectrum)。它描述了物质对不同波长光的吸收能力。如图 9-3 所示,图中 I、II、III 分别为 $0.0002 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.0004 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.0006 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 1,10 - 邻二氮杂菲亚铁的吸收曲线。可见,对不同波长的光吸收情况不同。对 510 nm 的绿色光吸收最多,有一吸收高峰,相应的波长称最大吸收波长,用 λ_{max} 表示。对波长 600 nm 以上的橙红色光,则几乎不吸收,完全透过,所以溶液呈现橙红色。这说明了物质呈色的原因及对光的选择性吸收。不同物质其吸收曲线的形状和最大吸收波长各不相同。根据这个特性可用作物质的初步定性分析。不同浓度的同一物质,最大吸收波长不变,在吸收峰及附近处的吸光度随浓度增加而增大。根据这个特性可对物质定量分析。若在 λ_{max} 处测定吸光度,则灵敏度最高。因此,吸收曲线是吸光光度法定量分析时选择测定波长的重要依据。

光的吸收基本定律——朗伯 - 比尔定律

当一束平行单色光通过单一均匀的、非散射的吸光物质溶液时,溶质吸收了光能,光的强度就要减弱。溶液的浓度 c 愈大,液层厚度 b 愈厚,入射光愈强,则光被吸收得愈多,光强度的减弱也愈显著。它是由实验观察得到的。

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = abc \quad (9 - 1)$$

式中: A 为吸光度(absorbance); T 为透光度(transmittance), $T = I/I_0$; I_0 为入射光强度; I 为透射光强度。比例常数 a 称为吸收系数, A 为量纲为一的量,通常 b 以 cm 为单位,如果 c 以 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为单位,则 a 的单位为 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。如 c 以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为单位,则此时的吸收系数称为摩尔吸收系数(molar absorptivity),用符号 ϵ 表示,单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。于是(9 - 1)式可表示为

$$A = \epsilon bc \quad (9 - 2)$$

式(9 - 1)和式(9 - 2)是朗伯 - 比尔(Lambert - Beer)定律的数学表达式。此定律不仅适用于溶液,也适用于其他均匀非散射的吸光物质(气体或固体),是各类吸光光度法定量分析的依据。这种关系也常用回归方程式表示。

ϵ 是吸光物质在特定波长和溶剂的情况下的一个特征常数,数值上等于浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 吸光物质在 1 cm 光程中的吸光度,是物质吸光能力的量度。它可作为定性鉴定的参数,也可用以估量定量方法的灵敏度: ϵ 值愈大,方法的灵敏度愈高。由实验结果计算 ϵ 时,常以被测物质的总浓度代替吸光物质的浓度,这样计算的 ϵ 值实际上是表观摩尔吸收系数。

与 a 的关系为

$$\epsilon = Ma \quad (9 - 3)$$

式中 M 为物质的摩尔质量。

例 铁()质量浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,与 1,10 - 邻二氮杂菲反应,生成橙红色配合物。该配合物在波长 508 nm ,比色皿厚度为 2 cm 时,测得 $A = 0.19$ 。计算 1,10 - 邻二氮杂菲亚铁的 a 及 ϵ 。

解:已知铁的相对原子质量为 55.85。根据比尔定律得

$$\begin{aligned} a &= \frac{A}{bc} = \frac{0.19}{2 \times 5.0 \times 10^{-4}} = 190 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ &= Ma = 55.85 \times 190 = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

在多组分体系中,如果各种吸光物质之间没有相互作用,这时体系的总吸光度等于各组分吸光度之和,即吸光度具有加和性。由此可得

$$A_{\text{总}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n \quad (9-4)$$

式中下角标指吸收组分 1, 2, ..., n。

偏离比尔定律的原因

通常在分光光度定量分析中, 需要绘制标准曲线, 即在固定液层厚度及入射光的波长和强度的情况下, 测定一系列不同浓度的标准溶液的吸光度, 以吸光度为纵坐标, 标准溶液浓度为横坐标作图。根据朗伯 - 比尔定律, 这时应得到一条通过原点的直线。该直线称为标准曲线或工作曲线。在相同条件下测得试液的吸光度, 从工作曲线上就可查得试液的浓度, 这就是工作曲线法。但在实际工作中, 特别是在溶液浓度较高时, 常会出现标准曲线不成直线 (如图 9-4 虚线所示) 的现象, 这种现象称为偏离比尔定律。若待测试液浓度在标准曲线弯曲部分, 则根据吸光度计算试样浓度时将引入较大的误差。因此, 了解偏离比尔定律的原因, 以便对测定条件作适当的选择和控制。

引起偏离比尔定律的主要原因是目前仪器不能提供真正的单色光 (由同一波长的光子组成的光), 以及吸光物质性质的改变, 并不是由定律本身不严格所引起的。因此, 这种偏离只能称为表观偏离, 现就引起偏离的主要原因讨论如下。

非单色光引起的偏离 朗伯 - 比尔定律的基本假设条件是入射光为单色光。但目前仪器所提供的入射光实际上是由波长范围较窄的光带组成的复合光。由于物质对不同波长光的吸收程度不同, 因而引起了对比尔定律的偏离。为讨论方便起见, 假设入射光仅由两种波长 λ_1 和 λ_2 的光组成, 两波长下比尔定律是适用的。

对于 λ_1 , 吸光度为 A_1 , 则 $A_1 = \lg \frac{I_0}{I_1}$, $I_1 = I_0 \times 10^{-\epsilon_1 bc}$

对于 λ_2 , 吸光度为 A_2 , 则 $A_2 = \lg \frac{I_0}{I_2}$, $I_2 = I_0 \times 10^{-\epsilon_2 bc}$

复合光时, 入射光强度为 $(I_0 + I_0)$, 透射光强度为 $(I_1 + I_2)$, 因此, 所得吸光度为

$$A = \lg \frac{(I_0 + I_0)}{(I_1 + I_2)} \quad (9-5)$$

或

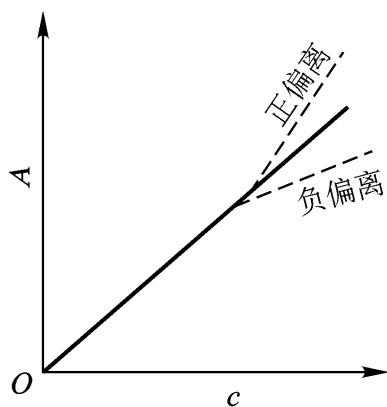


图 9-4 光度分析工作曲线

$$A = \lg \frac{(I_0 + I_0)}{(I \times 10^{-1} bc + I_0 \times 10^{-2} bc)} \quad (9 - 6)$$

当 $\lambda_1 = \lambda_2$ 时, $A = bc$ 成直线关系。如果 $\lambda_1 \neq \lambda_2$, A 与 c 则不成直线关系。 λ_1 与 λ_2 差别愈大, A 与 c 间线性关系的偏离也愈大。其他条件一定时, A 随入射光波长而变化。但在 λ_{\max} 处附近 A 变化不大。当选用 λ_{\max} 波长处的光作入射光, 所引起的偏离就小, 标准曲线基本上成直线。如用图 9 - 5 中左图的谱带 a 的复合光进行测量, 得到右图的工作曲线 a' , A 与 c 基本呈直线关系。反之选用谱带 b 的复合光进行测量, A 的变化较大, 则 A 随波长的变化较明显, 得到的工作曲线 b' , A 与 c 的关系明显偏离线性。

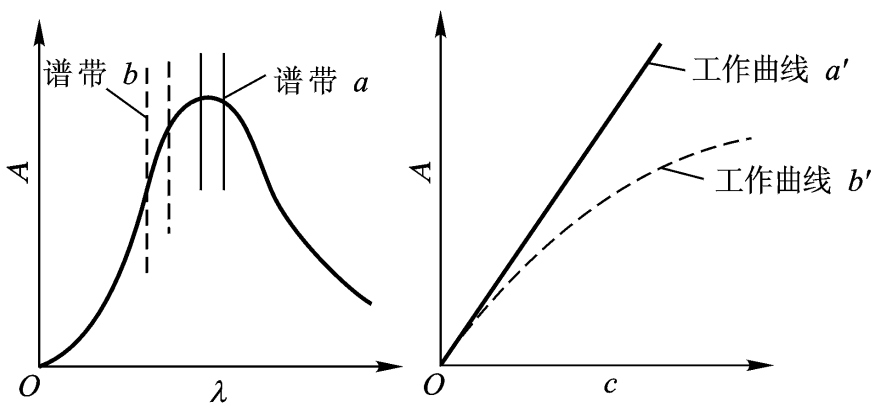


图 9 - 5 复合光对比尔定律的影响

化学因素引起的偏离 朗伯 - 比尔定律除要求入射光是单色光外, 还假设吸光粒子是独立的, 彼此间无相互作用, 因此稀溶液能很好地服从该定律。在高浓度时 (通常 $> 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 由于吸光粒子间的平均距离减小, 以致每个粒子都可影响其邻近粒子的电荷分布, 这种相互作用可使它们的吸光能力发生改变。由于相互作用的程度与浓度有关, 随浓度增大, 吸光度与浓度间的关系就偏离线性关系。所以一般认为比尔定律仅适用于稀溶液。

此外, 由吸光物质等构成的溶液化学体系, 常因条件的变化而发生吸光组分的缔合、离解、互变异构、配合物的逐级形成以及与溶剂的相互作用等, 从而形成新的化合物或改变吸光物质的浓度, 都将导致偏离比尔定律。因此须根据吸光物质的性质, 溶液中化学平衡的知识, 严格控制显色反应条件, 对偏离加以预测和防止, 以获得较好的测定效果。

例如, 重铬酸钾在水溶液中存在如下平衡, 如果稀释溶液或增大溶液 pH, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 就转变成 CrO_4^{2-} , 吸光质点发生变化, 从而引起偏离比尔定律。如果控制溶液均在高酸度时测定, 由于六价铬均以重铬酸根形式存在, 就不会引起偏离。

现将一般的分光光度计各部件的作用及性能介绍如下,以便正确使用各种仪器。

光源 在吸光度的测量中,要求光源发出所需波长范围内的连续光谱具有足够的光强度,并在一定时间内能保持稳定。

可见光区常用钨丝灯为光源。钨丝加热到白炽时,将发出波长约为 320 nm 至 2 500 nm 的连续光谱,发出光的强度在各波段的分布随灯丝温度变化而变化。温度增高时,总强度增大,且在可见光区的强度分布增大,但温度增高,会影响灯的寿命。钨丝灯一般工作温度为 2 600 ~ 2 870 K(钨的熔点为 3 680 K)。而钨丝灯的温度决定于电源电压,电源电压的微小波动会引起钨灯光强度的很大变化,因此必须使用稳压电源,使光源光强度保持不变。

在近紫外区测定时常采用氢灯或氘灯产生 180 ~ 375 nm 的连续光谱作为光源。

单色器 将光源发出的连续光谱分解为单色光的装置。单色器由棱镜或光栅等色散元件及狭缝和透镜等组成。此外,常用的滤光片也起单色器的作用。

(1) 棱镜:图 9 - 7 是棱镜单色器的原理图,光通过入射狭缝,经透镜以一定角度射到棱镜上,在棱镜的两界面上发生折射而色散。色散了的光被聚焦在一个微微弯曲并带有出射狭缝的表面上,移动棱镜或出射狭缝的位置,就可使所需波长的光通过狭缝照射到试液上。

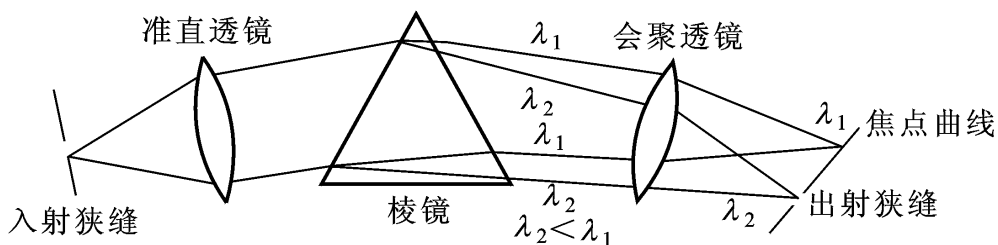


图 9 - 7 棱镜单色器

单色光的纯度决定于棱镜的色散率和出射狭缝的宽度,玻璃棱镜对 400 ~ 1 000 nm 波长的光色散较大,适用于可见光分光光度计。

(2) 光栅:光栅较常用的有透射光栅和反射光栅,而反射光栅应用更为广泛。它是在一抛光的金属表面上刻画一系列等距离的平行刻线(槽)或在复制光栅表面喷镀一层铝薄膜而制成。其色散原理(衍射原理)如图 9 - 8 所示。当复合光照射到光栅上时,光栅的每条刻线都产生衍射作用。由每条刻线所衍射的光又会互相干涉而产生干涉条纹。光栅正是利用不同波长的入射光产生干涉条纹的衍射角不同(长波长的衍射角大,短波长的衍射角小),从而将复合光

分成不同波长的单色光。

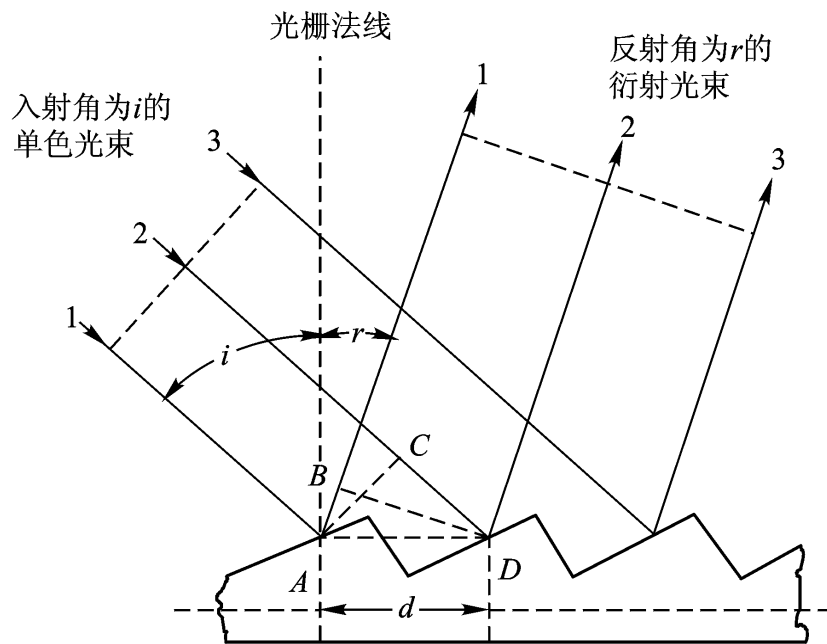


图 9 - 8 光栅色散原理图

使用棱镜单色器可以获得半宽度为 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 的单色光,光栅单色器可获得半宽度小至 0.1 nm 的单色光,且可方便地改变测定波长。

单色器出射的光束通常混有少量与仪器所指示波长不一致的杂散光。其来源之一是光学部件表面尘埃的散射。杂散光会影响吸光度的测量,因此应该保持光学部件的清洁。

吸收池 亦称比色皿,用于盛吸收试液,能透过所需光谱范围内的光线。在可见光区测定,可用无色透明、能耐腐蚀的玻璃比色皿,大多数仪器都配有液层厚度为 0.5 cm 、 1 cm 、 2 cm 、 3 cm 等的一套长方形比色皿。同样厚度比色皿之间的透光度相差应小于 0.5% 。为了减少入射光的反射损失和造成光程差,应注意比色皿放置的位置,使其透光面垂直于光束方向。指纹、油腻或皿器上其他沉积物都会影响其透射特性,因此应注意保持比色皿的光洁。

检测系统 测量吸光度时,是将光强度转换成电流来进行测量的,这种光电转换器称为光电检测器。要求检测器对测定波长范围内的光有快速、灵敏的响应,产生的光电流应与照射于检测器上的光强度成正比。一般的可见光分光光度计常使用硒光电池或光电管作检测器,采用毫伏表作读数装置,两者组成检测系统。现代仪器常与计算机联机、在显示屏上显示结果。

(1) 光电管:光电管是由一个阳极和一个光敏阴极组成的真空(或充少量惰性气体)二极管。阴极表面镀有碱金属或碱金属氧化物等光敏材料,当它被具有足够能量的光子照射时,能够发射电子。当两极间有电位差时,发射出的电子

就流向阴极而产生电流。电流的大小决定于照射光的强度,约为 $2 \sim 25 \mu\text{A}$ 。由于光电管有很高的内阻,故产生的电流很容易放大。

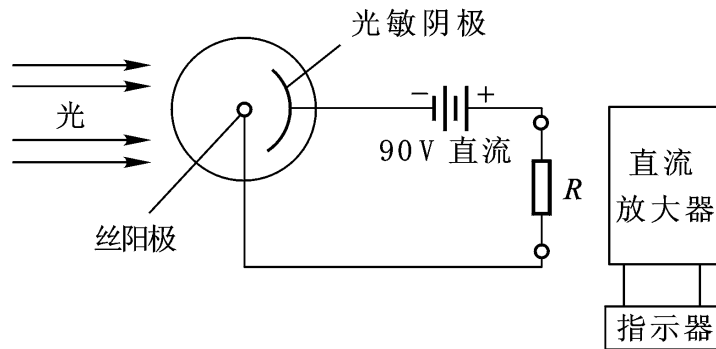


图 9 - 9 光电管及其线路示意图

(2) 光电二极管阵列:光电二极管阵列现在越来越多地替代单个检测器,用于分光光度计。二极管阵列由一系列的光电二极管(图 9 - 10)一个接一个地排列在一块硅晶片上组成。每个二极管有一个专用电容,并通过一个固态开关接到总输出线上,见图 9 - 11。开始时,电容器充电至特定的电平,当光照射到光电二极管的半导体材料上的,产生的自由电子载体使得电容放电。然后电容经规定的间隔再次充电,该间隔代表每次扫描的测量周期。电容器再次充电的电量与每个二极管检测到的光子数目成正比,而电子数又与光强成正比。通过测量整个波长范围内光强的变化就可得到吸收光谱。光电二极管检测器动态范围宽,作为固体元件比光电倍增管更耐用。硅材料的光电二极管检测范围大约是 $170 \sim 1100 \text{ nm}$ 。

图 9 - 10 光电二极管示意图

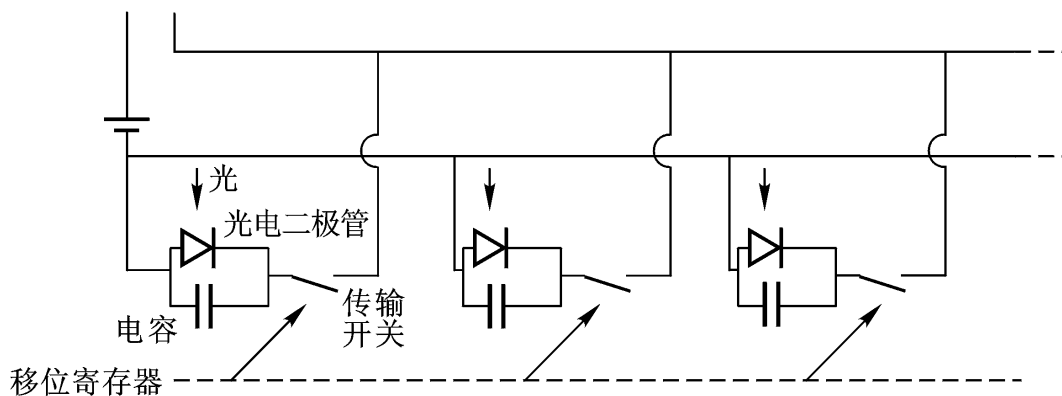


图 9 - 11 光电二极管阵列示意图

§ 9 - 3 显色反应及显色条件的选择

进行光度分析时,首先要把待测组分转变成有色化合物,然后测定吸光度或吸收曲线。将待测组分转变成有色化合物的反应叫显色反应。与待测组分形成有色化合物的试剂称为显色剂。在光度分析中选择合适的显色反应,并严格控制反应条件,是十分重要的。

显色反应的选择

显色反应可分为两大类,即配位反应和氧化还原反应,而配位反应是最主要的显色反应。同一组分常可与多种显色剂反应,生成不同的有色物质。在分析时,究竟选用何种显色反应较适宜,应考虑以下因素。

灵敏度高 光度法一般用于微量组分的测定,因此,选择灵敏的显色反应是应考虑的主要方面。摩尔吸收系数 ϵ 的大小是显色反应灵敏度高低的标志,因此应当选择生成的有色物质的 ϵ 较大的显色反应。一般来说,当 ϵ 值为 $10^4 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时,可认为该反应灵敏度较高。如用氨水与 Cu^{2+} 生成铜氨配合物来测定 Cu^{2+} , 只有 $1.2 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 灵敏度很低。而用苦胺 R 在 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸介质中测定 Cu^{2+} , 为 $2.8 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。用双硫脲在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下,以 CCl_4 萃取测定 Cu^{2+} , 为 $5.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。灵敏度都是较高的。

选择性好 指显色剂仅与一个组分或少数几个组分发生显色反应。仅与某一种离子发生反应者称为特效的(或专属的)显色剂。特效显色剂实际上是不存在的,但是干扰较少或干扰易于除去的显色反应是可以找到的。

显色剂在测定波长处无明显吸收 这样,试剂空白值小,可以提高测定的

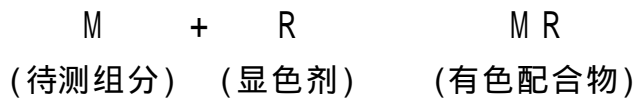
准确度。通常把两种有色物质最大吸收波长之差称为“对比度”，一般要求显色剂与有色化合物的对比度在 60 nm 以上。

反应生成的有色化合物组成恒定，化学性质稳定。这样可以保证至少在测定过程中吸光度基本上不变，否则将影响吸光度测定的准确度及再现性。

显色条件的选择

吸光度法是测定显色反应达到平衡后溶液的吸光度，因此要能得到准确的结果，必须控制适当的条件，使显色反应完全和稳定。现对显色反应的主要条件讨论如下。

显色剂用量 显色反应一般可用下式表示：



根据溶液平衡原理，有色配合物稳定常数愈大，显色剂过量愈多，愈有利于待测组分形成有色配合物。但是过量显色剂的加入，有时会引起副反应的发生，对测定反而不利。显色剂的适宜用量常通过实验来确定：将待测组分的浓度及其他条件固定，然后加入不同量的显色剂，测定其吸光度，绘制吸光度 (A) - 浓度 (c) 关系曲线，一般可得到如图 9 - 12 所示三种不同的情况。

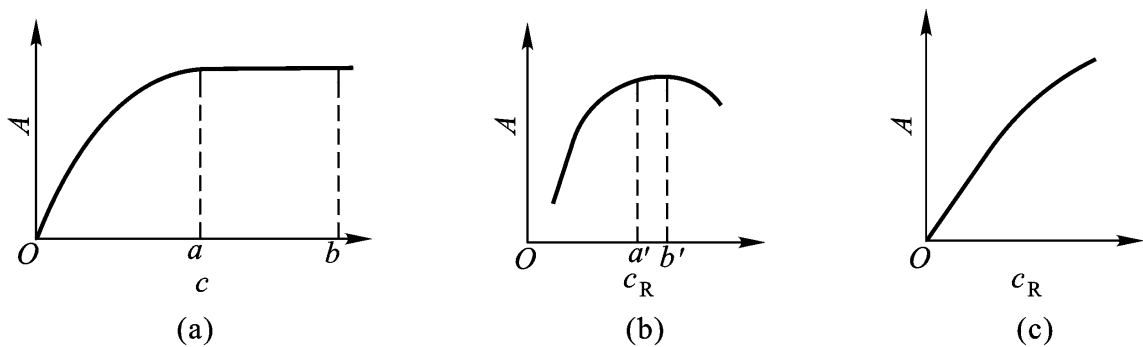
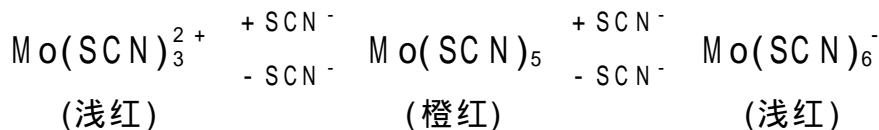


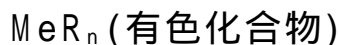
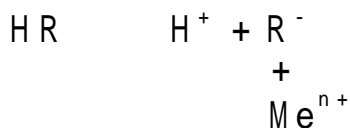
图 9 - 12 吸光度与显色剂浓度的关系曲线

(a) 曲线表明，当显色剂浓度 c_R 在 $0 \sim a$ 范围内时，显色剂用量不足，待测离子没有完全转变成有色配合物，随着 c_R 增大，吸光度 A 增大。在 $a \sim b$ 范围内，曲线平直，吸光度出现稳定值，因此可在 $a \sim b$ 间选择合适的显色剂用量。这类反应生成的有色配合物稳定，对显色剂浓度控制要求不太严格。(b) 曲线表明，当 c_R 在 $a \sim b$ 这一较窄的范围内时，吸光度值才较稳定，其余吸光度都下降，因此必须严格控制 c_R 的大小。如硫氰酸盐与钼的反应：



显色剂 SCN^- 浓度太低或太高,生成配位体数低或高的配合物,吸光度都降低。(c)曲线表明, SCN^- 随着显色剂浓度增大,吸光度不断增大,例如 SCN^- 与 Fe^{3+} 离子反应,生成逐级配合物 $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$, $n = 1, 2, \dots, 6$,随着 SCN^- 浓度增大,生成颜色愈来愈深的高配位体数配合物,这种情况下必须十分严格地控制显色剂用量。

酸度 酸度对显色反应的影响是多方面的。大多数有机显色剂是有机弱酸,且带有酸碱指示剂性质,溶液中存在着下列平衡:



酸度改变,将引起平衡移动,从而影响显色剂及有色化合物的浓度,还可能引起配位基团(R^-)数目的改变以致改变溶液的颜色。

此外,酸度对待测离子存在状态及是否发生水解也是有影响的。

显色反应的适宜酸度范围,也是通过实验来确定的:固定待测组分及显色剂浓度,改变溶液 pH,测定其吸光度,作出吸光度 - pH 关系曲线,选择曲线平坦且吸光度高的部分对应的 pH 作为测定条件。

显色温度 显色反应一般在室温下进行,有的反应则需要加热,以加速显色反应进行完全。有的有色物质当温度偏高时又容易分解。为此,对不同的反应,应通过实验找出各自适宜的温度范围。

显色时间 大多数显色反应需要经一定的时间,才能完成。时间的长短又与温度的高低有关。有的有色物质在放置时,受到空气的氧化或发生光化学反应,会使颜色减弱。因此必须通过实验,作出一定温度下的吸光度 - 时间关系曲线,求出适宜的显色时间。

干扰的消除 光度分析中,共存离子如本身有颜色,或与显色剂作用生成有色化合物,都将干扰测定。要消除共存离子的干扰,可采用下列方法:

(1) 加入配位掩蔽剂或氧化还原掩蔽剂,使干扰离子生成无色配合物或无色离子。如用 NH_4SCN 作显色剂测定 Co^{2+} 时, Fe^{3+} 的干扰可借加入 NaF 使之生成无色 FeF_6^{3-} 而消除。测定 $\text{Mo}(\quad)$ 时可借加入 SnCl_2 或抗坏血酸等将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 而避免与 SCN^- 作用。

(2) 选择适当的显色条件以避免干扰。如利用酸效应,控制显色剂离解平

衡,降低 $[R]$,使干扰离子不与显色剂作用。如用磺基水杨酸测定 Fe^{3+} 离子时, Cu^{2+} 与试剂形成黄色配合物,干扰测定,但如控制pH在2.5左右, Cu^{2+} 则不与试剂反应。

(3) 分离干扰离子。在不能掩蔽的情况下,可采用沉淀、离子交换或溶剂萃取等分离方法除去干扰离子。尤以萃取法使用较多,并可直接在有机相中显色,称为萃取光度法。

此外,也可选择适当的光度测量条件(例如适当的波长或参比溶液),消除干扰。

综上所述,建立一个新的光度分析方法,必须通过实验对上述各种条件进行研究。应用某一显色反应进行测定时,必须对这些条件进行适当的控制,并使试样的显色条件与绘制标准曲线时的条件一致,这样才能得到重现性好而准确度高的分析结果。

显 色 剂

无机显色剂 无机显色剂与金属离子生成的化合物不够稳定,灵敏度和选择性也不高,应用已不多。尚有实用价值的仅有硫氰酸盐[测定 Fe^{3+} 、 $Mo()$ 、 $W()$ 、 Nb^{5+} 等],钼酸铵(测定P、Si、W等)及过氧化氢(测定 V^{5+} 、 Ti^{4+} 等)等数种。

有机显色剂 大多数有机显色剂与金属离子生成极其稳定的螯合物,显色反应的选择性和灵敏度都较无机显色反应高,因而它广泛应用于吸光光度分析中。

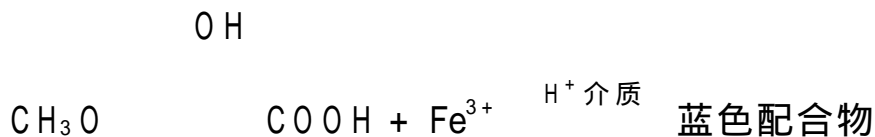
有机显色剂及其产物的颜色与它们的分子结构有密切关系。分子中含有一个或一个以上的某些不饱和基团(共轭体系)的有机化合物,往往是有颜色的,这些基团称为发色团(或生色团)。如偶氮基($N=N$)、醌基

、亚硝基($N=O$)、硫羰基 $C=S$ 等基团都是生色团。

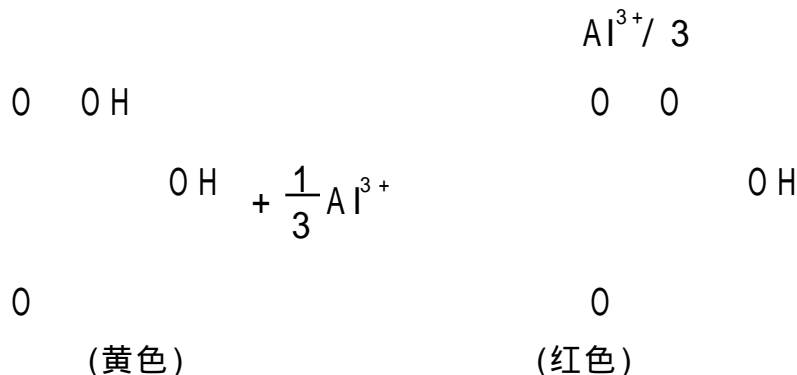
另外一些基团,如 $-NH_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-OH$ 、 $-OR$ 、 $-SH$ 、 $-Cl$ 及 $-Br$ 等,虽然本身没有颜色,但它们的存在却会影响有机试剂及其与金属离子的反应产物的颜色,这些基团称为助色团。助色团的影响,可由下面的示例加以说明。水杨酸中引入甲氧基后,与 $Fe()$ 反应所得产物的最大吸收波长向长波方向移动,颜色也因而加深。这种现象称为“红移”。

OH

$COOH + Fe^{3+} \xrightarrow{H^+ \text{ 介质}} \text{紫色配合物}$



当金属离子与有机显色剂形成螯合物时,金属离子与显色剂中的不同基团通常形成一个共价键和一个配位键,改变了整个试剂分子内共轭体系的电子云分布情况,从而引起颜色的改变。如茜素与 Al^{3+} 反应;

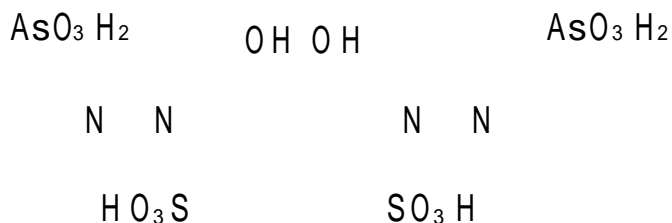


由于茜素分子中氧原子提供电子对,与 Al^{3+} 配位,氧原子的电子云发生较大变形,而这个氧原子又是处在共轭体系中,因此生成配合物的颜色显著地加深。

有机显色剂的类型、品种都非常多,下面仅介绍两类常用的显色剂。

(1) 偶氮类显色剂:这类显色剂分子中含有偶氮基。凡含有偶氮结构的有机化合物,都是带色的物质。当偶氮基两端与芳烃碳原子相连,而且在其邻位上有一定的配位基团($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, N)时,此类化合物在一定的条件下就能与某些金属离子作用,改变生色团的电子云结构,使颜色发生明显的变化。

偶氮类显色剂具有性质稳定、显色反应灵敏度高、选择性好及对比度大等优点,所以是目前应用最广泛的一类显色剂。其中以偶氮胂等最为突出。偶氮胂的结构式为



特别适用于铀、钍、钆等元素以及稀土元素总量的测定。其衍生物偶氮氯膦是目前我国广为采用的测定微量稀土元素的较好试剂。

(2) 三苯甲烷类显色剂:这是一类应用很广的分析试剂,种类也很多。如铬天青 S、二甲酚橙、结晶紫和罗丹明 B 等。

元配合物的 pH 范围宽;具有较好的萃取性能,例如 Mn^{2+} 在 $pH > 11$ 时能与双硫脲形成有色配合物,但在萃取时易被空气氧化而破坏,若在萃取时加入吡啶,能生成在 CCl_4 中很快达到萃取平衡且萃取率可大大提高的稳定的三元配合物。三元配合物测定范围较广,特别是为能生成三元配合物的某些阴离子,提供了新的测定方法和途径。

§ 9 - 4 吸光度测量条件的选择

为使光度法有较高的灵敏度和准确度,除了要注意选择和控制适当的显色条件外,还必须选择和控制适当的吸光度测量条件。主要应考虑如下几点。

入射光波长的选择

入射光的波长应根据吸收光谱曲线,一般选择 λ_{max} 。这是因为在此波长处摩尔吸收系数值最大,使测定有较高的灵敏度,同时,在此波长处的一个较小范围内,吸光度变化不大(参考图 9 - 5),不会造成对比尔定律的偏离,使测定有较高的准确度。

若 λ_{max} 不在仪器可测波长范围内,或干扰物质在此波长处有强烈的吸收,那么可选用非最大吸收处的波长。

但应注意尽可能选择 值随波长改变而变化不太大的区域内的波长。现以图 9 - 13 为例。曲线 A 是钴与显色剂 1 - 亚硝基 - 2 - 萘酚 - 3,6 - 二磺酸形成的配合物的吸收曲线;曲线 B 是显色剂的吸收曲线,它们在 420 nm 波长处均有最大吸收峰。如用此波长测定钴,则未反应的显色剂会发生干扰而降低测定的准确度。因此,必须选择 500 nm 波长测定,在此波长处显色剂不发生吸收,而钴配合物则

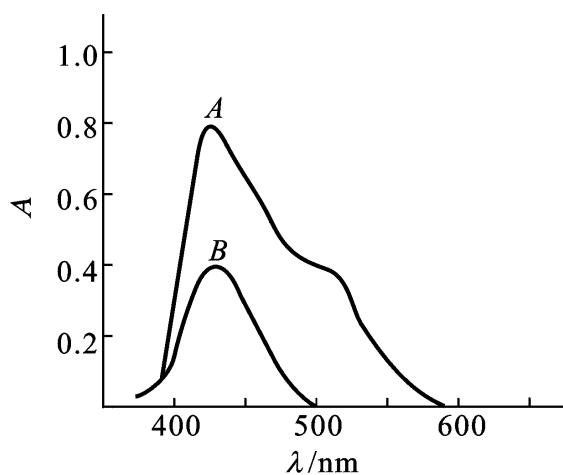


图 9 - 13 吸收曲线

A: 钴配合物

B: 1 - 亚硝基 - 2 - 萘酚 - 3,6 - 二磺酸显色剂

有一吸收平台。用此波长测定,灵敏度虽有所下降,却消除了干扰,提高了测定的准确度和选择性。

参比溶液的选择

在吸光度的测量中, 必须将溶液装入由透明材料制成的比色皿中, 因而, 将发生如图 9 - 1 所示的反射、吸收和透射等作用。由于反射, 以及溶剂、试剂等对光的吸收会造成透射光强度的减弱, 为了使光强度的减弱仅与溶液中待测物质的浓度有关, 必须对上述影响进行校正。为此, 应采用光学性质相同, 厚度相同的比色皿贮参比溶液, 调节仪器使透过参比皿的吸光度为零, 然后让光束通过样品池, 测得试液显色液的吸光度为

$$A = \lg \frac{I_0}{I} - \lg \frac{I_{\text{参比}}}{I_{\text{试液}}}$$

也就是说, 实际上是以通过参比皿的光强度作为样品池的入射光强度。这样测得的吸光度比较真实地反映了待测物质对光的吸收, 也就能比较真实地反映待测物质的浓度。因此在光度分析中, 参比溶液的作用是非常重要的。一般选择参比溶液的原则如下:

(1) 如果仅待测物与显色剂的反应产物有吸收, 可用纯溶剂作参比溶液。

(2) 如果显色剂或其他试剂略有吸收, 应用空白溶液(不加试样溶液)作参比溶液。

(3) 如试样中其他组分有吸收, 但不与显色剂反应, 则当显色剂无吸收时, 可用试样溶液作参比溶液, 当显色剂略有吸收时, 可在试液中加入适当掩蔽剂将待测组分掩蔽后再加显色剂, 以此溶液作参比溶液。

吸光度读数范围的选择

吸光度的实验测定值总存在着误差。在不同吸光度下相同的吸光度读数误差对测定带来的浓度误差是不同的。这可推证如下。

设试液服从比尔定律, 则

$$- \lg T = bc$$

将上式微分, 得

$$- d \lg T = - 0.434 d \ln T = \frac{-0.434}{T} d T = bdc$$

将两式相除, 整理后得

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.434}{T \lg T} d T$$

以有限值表示, 可写作

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{0.434}{T \lg T} \Delta T \quad (9-7)$$

式中： $\frac{\Delta c}{c}$ 为浓度的相对误差； ΔT 为透光度的绝对误差。

ΔT 被认为是由仪器刻度读数不可靠所引起的误差。一般分光光度计的 ΔT 约为 $\pm 0.2\% \sim \pm 2\%$ ，与透光度值无关，是一个常数，实际上由于仪器设计和制造水平的不同， ΔT 可能改变。今假定为 0.5% ，代入式(9-7)，算出不同透光度值时的浓度相对误差，并作图，得图9-15(a)

若令式(9-7)的导数为零，可以求出当 $T = 0.368$ ($A = 0.434$)时，浓度相对误差最小，约为 1.4% 。

由图9-15a可以看出：浓度相对误差大小和透光度读数范围有关。当所测吸光度在 $0.15 \sim 1.0$ 或 $T/\% = 70 \sim 10$ 的范围内，浓度测量相对误差约为 $1.4\% \sim 2.2\%$ ，最小误差为 1.4% ($T = 0.5\%$)。测量的吸光度过低或过高，误差都是非常大的，因而普通分光光度法不适用于高含量或极低含量物质的测定。

因而在实际工作中，应参照仪器说明书，创造条件使测定在适宜的吸光度范围内进行。如通过改变吸收池厚度或待测液浓度，使吸光度读数处在适宜范围内。

§ 9-5 吸光光度法的应用

吸光光度法主要应用于微量组分的测定，也能用于高含量组分的测定、多组分分析以及研究化学平衡、配合物的组成等，现将这方面的应用简要介绍如下。

高含量组分的测定——示差法

当待测组分含量较高时，测得的吸光度值常常偏离比尔定律。即使不发生偏离，也因为通常采用纯溶剂作参比溶液(普通光度法)，使测得的吸光度太高，超出适宜的读数范围而引入较大的误差。采用示差法就能克服这一缺点。

示差法测定试液浓度(c_x)时，首先使用浓度稍低于试液的标准溶液(c_s)作参比溶液调节仪器透光度读数为 100% (即 $A = 0$)，然后测定试液的吸光度 A_r (称为相对吸光度)，对应的透光度称为相对透光度(T_r)。如果用普通光度法以

图9-15 曲线 a, $T/\% = 100$, 即用纯溶剂调节仪器的透光度为 100% ， T 即刻度盘读数。

纯溶剂或空白作参比溶液,测得试液及标准液的吸光度分别为 A_x 及 A_s , 对应的透光度为 T_x 及 T_s , 则根据比尔定律得

$$A_x = bc_x \quad A_s = bc$$

$$A_r = A_x - A_s = b(c_x - c_s) = b c$$

上式表明在符合比尔定律的范围内, 示差法测得的相对吸光度与被测溶液和参比溶液的浓度差 c 成正比。如果用上述浓度为 c_s 的标准溶液作参比, 测定一系列 c 已知的标准溶液时的相对吸光度, 绘制 $A_r \sim c$ 工作曲线, 再由测得的试液的相对吸光度 $A_{r,x}$, 即可从工作曲线上查得 c , 再根据 $c_x = c_s + c$ 计算试样浓度。

高吸光度示差法为什么能较准确地测定高浓度组分呢?

假定以空白溶液作参比时, 浓度为 c_s 的标准溶液的透光度 $T_s = 10\%$, 浓度为 c_x 的试液的透光度 $T_x = 5\%$, 如图 9 - 14 上部普通光度法的情形。在示差法中用浓度 c_s 的标准溶液作参比, 调节 $T_s = 100\%$, 相当于将仪器的透光度读数标尺扩大了十倍。此时试液的 $T_r = 50\%$, 此读数落入适宜读数范围内, 从而提高了测量的准确度。示差法的浓度相对误差, 可由下面公式求得

$$\frac{c_x}{c_s} = \frac{0.434}{T_r \lg T_r T_s} T_r \quad (9 - 8)$$

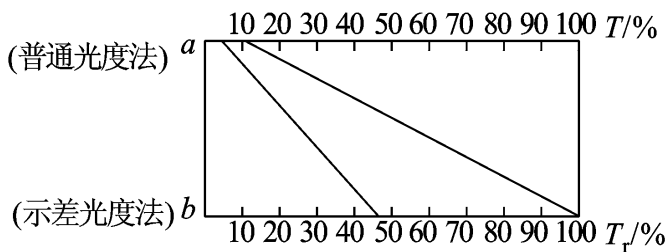


图 9 - 14 示差法标尺扩大原理

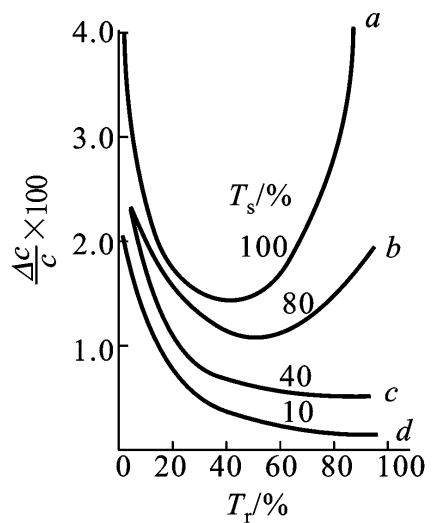


图 9 - 15 不同浓度的标准溶液作参比时的误差曲线

图 9 - 15 中 b, c 及 d 是不同 T_s 的溶液作参比时的误差曲线(假定仪器透光度读数的绝对误差 $T_r = 0.5\%$)。可见, 随着参比溶液浓度增加, 即 T_s 减小, 浓度相对误差也就减小。

应用示差法时, 要求仪器光源有足够的发射强度或能增大光电流放大倍数, 以便能调节参比溶液透光度为 100% 。这就要求仪器单色器质量高, 电子学

系统稳定性好。

多组分分析

应用分光光度法,常常可能在同一试样溶液中不进行分离而测定一个以上的组分。假定溶液中同时存在两种组分 x 和 y , 它们的吸收光谱一般有如下两种情况:

(1) 吸收光谱不重叠,或至少可能找到某一波长时 x 有吸收而 y 不吸收,在另一波长时, y 吸收而 x 不吸收,如图 9 - 16,则可分别在波长 λ_1 和 λ_2 时,测定组分 x 和 y 而相互不产生干扰。

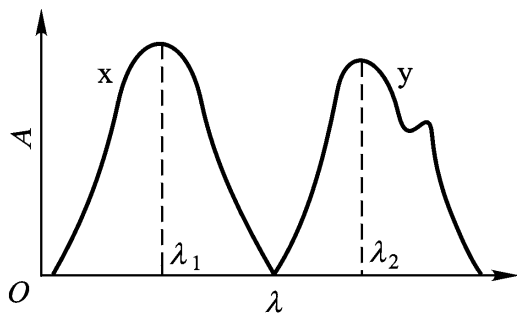


图 9 - 16 吸光光谱不重叠

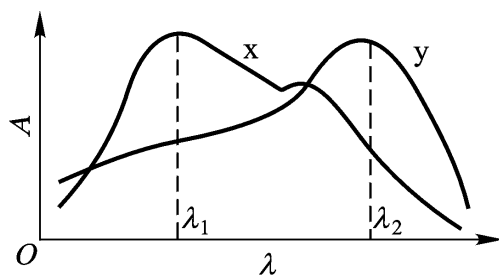


图 9 - 17 吸收光谱重叠

(2) 吸收光谱重叠。这种情况下,要找出两个波长,在该波长下,二组分的吸光度差值 A 较大,如图 9 - 17 所示。在波长为 λ_1 和 λ_2 时测定吸光度 A_1 和 A_2 ,由吸光度值的加和性得联立方程:

$$A_1 = x_1 bc_x + y_1 bc_y$$

$$A_2 = x_2 bc_x + y_2 bc_y$$

式中: c_x 、 c_y 分别为 x 和 y 的浓度; x_1 、 y_1 、 x_2 、 y_2 分别为 x 和 y 在波长 λ_1 和 λ_2 时的摩尔吸收系数。

解联立方程可求出 c_x 和 c_y 值。各 c_x 、 c_y 可预先用 x 和 y 的纯溶液在两种波长处测得。

原则上对任何数目的组分都可以用此方法建立方程求解,在实际应用中通常仅限于两个或三个组分的体系。因为,三组分以上的体系,如果各组分的吸收光谱差别不大会带来很大的计算误差。解决这个问题需建立测定波长数比组分数多的矛盾方程组,并运用最小二乘法等计算机求解。

光度滴定

光度测量可用来确定滴定的终点。光度滴定通常都是用经过改装的在光

路中可插入滴定容器的分光光度计来进行的。测定滴定过程中溶液的吸光度，并绘制滴定剂体积和对应的吸光度的曲线，根据滴定曲线就可确定滴定终点。图 9 - 18 是用光度法确定 EDTA 连续滴定 Bi^{3+} 和 Cu^{2+} 的终点的例子。在 745 nm 波长处， Bi^{3+} 或 EDTA 都无吸收。加入 EDTA，首先与 Bi^{3+} 配位，形成的铋配合物也无吸收，因此在第一化学计量点前，吸光度不发生变化。在第一化学计量点后，随着 EDTA 的加入，铜配合物开始形成，因铜配合物在此波长处产生吸收，故吸光度不断增加。到达铜的化学计量点后，再增加 EDTA，吸光度不再发生变化。很明显，由滴定曲线可得到两个确定的终点。

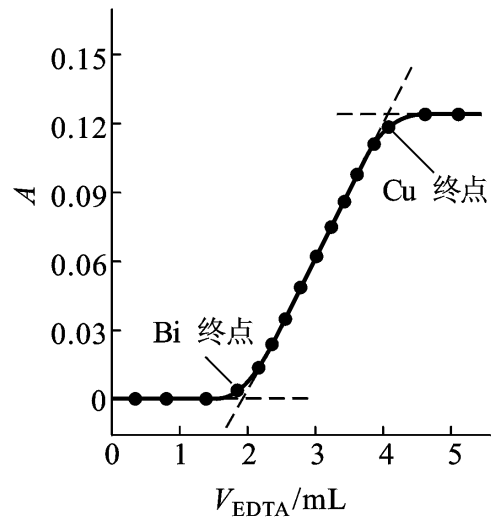
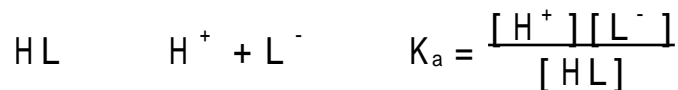


图 9 - 18 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定 100 mL $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Bi^{3+} 和 Cu^{2+} 混合溶液

用光度滴定法确定终点灵敏，并可克服目视滴定法中的干扰，且实验数据是在远离化学计量点的区域测得的，终点由直线外推法得到，所以平衡常数较小的滴定反应，也可用光度法进行滴定。

酸碱离解常数的测定

分光光度法可用于测定对光有吸收的酸(碱)的离解常数。它是研究酸碱指示剂及金属指示剂的重要方法之一。例如有一元弱酸 HL，按下式离解：



首先配制一系列总浓度(c)相等，而 pH 不同的 HL 溶液，用酸度计测定各溶液的 pH。在酸式(HL)或碱式(L^-)有最大吸收的波长处，用 1 cm 比色皿测定各溶液的吸光度 A，则

$$A = \epsilon_{\text{HL}}[\text{HL}] + \epsilon_{\text{L}^-}[\text{L}^-]$$

根据分布系数的概念

$$A = \epsilon_{\text{HL}} \frac{[\text{H}^+]c}{K_a + [\text{H}^+]} + \epsilon_{\text{L}^-} \frac{K_a \cdot c}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (9 - 9)$$

假设高酸度时，弱酸全部以酸式形式存在(即 $c = [\text{HL}]$)，测得的吸光度为 A_{HL} ，

则

$$A_{HL} = \epsilon_{HL} c \quad (9-10)$$

在低酸度时,弱酸全部以碱式形式存在(即 $c = [L^-]$),测得的吸光度为 A_{L^-} ,则

$$A_{L^-} = \epsilon_{L^-} c \quad (9-11)$$

将式(9-10), (9-11)代入式(9-9),得

$$A = \frac{A_{HL} [H^+]}{K_a + [H^+]} + \frac{K_a \cdot A_{L^-}}{K_a + [H^+]}$$

整理得

$$K_a = \frac{A_{HL} - A}{A - A_{L^-}} [H^+]$$

$$pK_a = pH + \lg \frac{A - A_{L^-}}{A_{HL} - A} \quad (9-12)$$

式(9-12)是用光度法测定一元弱酸离解常数的基本公式。利用实验数据,可由此公式用代数法计算 pK_a 值。或由图解法(如图9-19)求 pK_a 值。

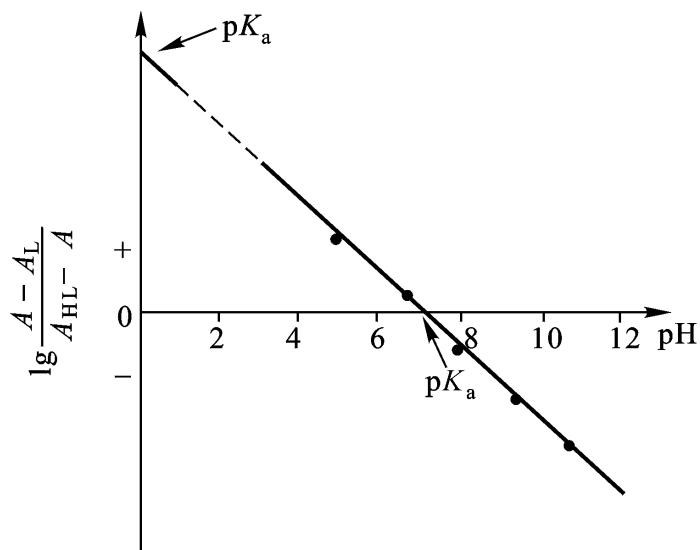


图9-19 作图法测定 pK_a

配合物组成及稳定常数的测定

分光光度法是研究配合物组成(配合比)和测定稳定常数的最有用的方法之一。下面简单地介绍常用的摩尔比法。

摩尔比法 设金属离子 M 与配合剂 L 的反应生成对光有吸收的配合物 ML_n



测定金属离子浓度 c_M 固定, 而配位体浓度 c_L 逐渐改变的不同溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标, c_L/c_M 为横坐标作图(如图 9 - 20)。

当 $c_L/c_M < n$ 时, 金属离子没有完全配合, 随着配合剂量的增加, 生成的配合物增多, 吸光度不断增高。当 $c_L/c_M > n$ 时, 金属离子几乎全部生成配合物 ML_n , 吸光度不再改变。两条直线的交点(若配合物易离解, 则曲线转折点不敏锐, 应用外延法求交点)所对应的横坐标 c_L/c_M 比值若为 n , 则配合物的配合比为 $1/n$ 。

此法亦可用以测定配合物的稳定常数, 如图 9 - 20 中形成 1:1 配合物时, 根据物料平衡

$$c_M = [M] + [ML]$$

$$c_L = [L] + [ML]$$

若金属离子和配位剂在测定波长处无吸收, 则

$$A = \epsilon_{ML} [ML] \quad (b = 1 \text{ cm})$$

配合物的摩尔吸收系数 ϵ_{ML} 可由 c_L/c_M 比值较高时恒定的吸光度 A_0 得到, 因这时全部离子都已配合, $c_M = [ML]$, 故 $\epsilon_{ML} = A_0/c_M$ 。

由于 ϵ_{ML} 已知, 以上三个方程式中包含三个未知数, 因此用反应很不完全区域的吸光度和 c_M 、 c_L 数据可计算各平衡浓度, 并由此得到稳定常数

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{\frac{A}{\epsilon_{ML}}}{(c_M - \frac{A}{\epsilon_{ML}})(c_L - \frac{A}{\epsilon_{ML}})} = \frac{A}{(c_M - \frac{A}{\epsilon_{ML}})(c_L - \frac{A}{\epsilon_{ML}})} \quad (9 - 13)$$

此法适用于离解度小的配合物, 尤其适用于配合比高的配合物组成的测定。

双波长分光光度法

图 9 - 21 为双波长分光光度计示意图。从光源发出的光经两个单色器, 得到两束波长不同的单色光。借切光器调节, 使两束光以一定的时间间隔交替照射到装有试液的吸收池, 由检测器显示出试液在波长 λ_1 和 λ_2 的透光度差值

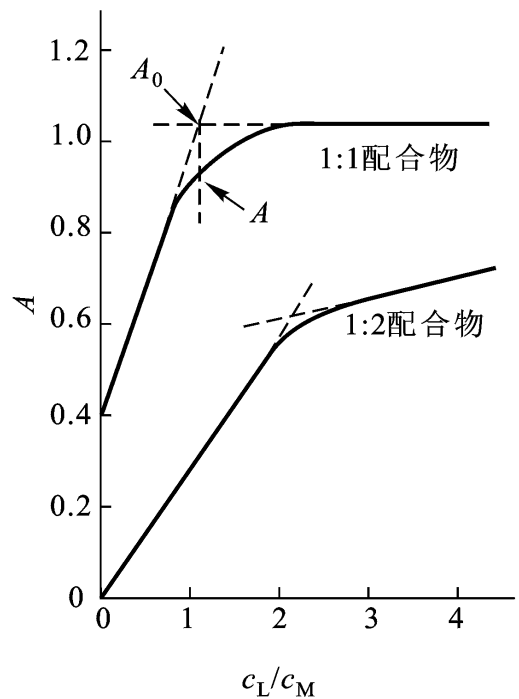


图 9 - 20 配合物的摩尔比法图示

T 或吸光度差值 A 。

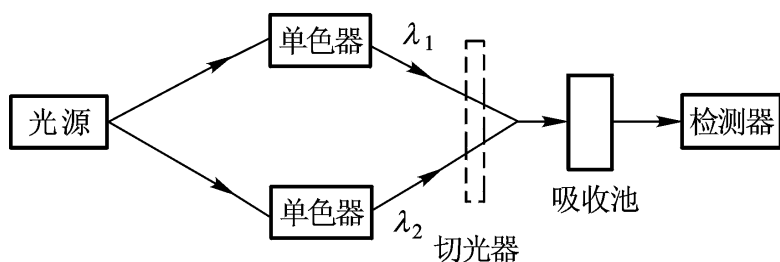


图 9 - 21 双波长分光光度计示意图

由于 $A = A_1 - A_2 = (\epsilon_1 - \epsilon_2)bc$, 因而 A 与吸光物质浓度 c 成正比, 这是用双波长分光光度计进行定量分析的理论根据。由于仅用一个吸收池, 且用试液本身作参比液, 因此消除了吸收池及参比液所引起的测量误差, 提高了测定的准确度。又因为测定的是试液在两波长处的吸光度差值, 故可提高测定的选择性和灵敏度。

双波长分光光度法的主要应用如下。

(1) 多组分混合物的测定 图 9 - 22 所示为 x 、 y 两组分的吸收光谱曲线。测定试液中 c_x 时, 选 λ_1 和 λ_2 作测定波长和参比波长。 y 在两个波长处摩尔吸收系数相等, 即 $\epsilon_{y1} = \epsilon_{y2}$ 而组分 x 在 λ_1 处有最大吸收。根据吸光度的加和性, 则

$$\text{对于 } \lambda_1 \quad A_1 = \epsilon_{x1}bc_x + \epsilon_{y1}bc_y$$

$$\text{对于 } \lambda_2 \quad A_2 = \epsilon_{x2}bc_x + \epsilon_{y2}bc_y$$

故由双波长光度计测得

$$A = A_1 - A_2 = (\epsilon_{x1} - \epsilon_{x2})bc_x$$

可见 A 与 c_x 成正比而与 c_y 无关, 从而消除了 y 的干扰。

(2) 混浊样品的测定: 混浊样品由于散射的原因造成背景吸收较大, 但背景吸收随波长变化较小, 因而相近两波长的背景吸光度差值近似为零 $A_{b1} - A_{b2} \approx 0$ 。故选择合适的双波长就能消除背景吸收。这很适合于混浊样品如生物医学样品的分析。

(3) 固定两种不同波长, 测定两种组分的吸光度变化, 记录它们对时间的变量。这一方法特别适用于研究反应动力学过程。

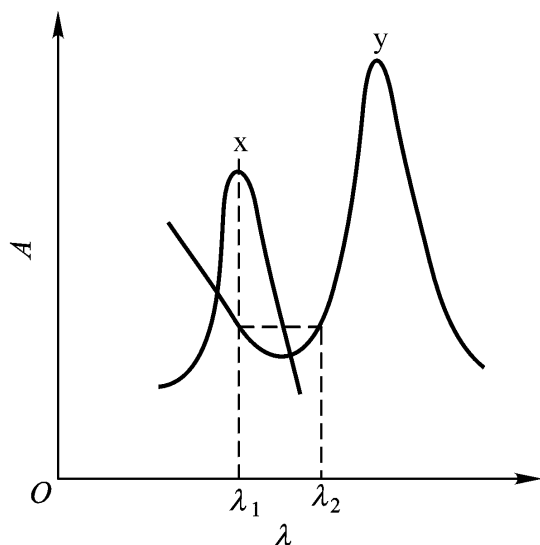


图 9 - 22 x 、 y 的吸收光谱曲线

§ 9 - 6 紫外吸收光谱法简介

紫外吸收光谱法的基础是物质对紫外光选择性吸收,与可见分光光度法的原理一样,也是基于分子中价电子在能级之间的跃迁所产生的吸收。两者定量分析原理都是依据朗伯 - 比尔定律,其仪器组成及原理也类似,只是采用氢灯或氘灯作紫外光源。光学材料必须是石英的,检测器应对紫外光有灵敏的响应。

有机化合物电子跃迁的类型

有机化合物的紫外吸收光谱是由于分子中的价电子(键电子、键价电子、未成键孤对电子,称为 n 电子)跃迁而产生的。所以常见的电子跃迁类型为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow n^*$ 跃迁,能量高低的顺序为: $\pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^* > n \rightarrow n^*$ 。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 需能量较高,相当于真空紫外光。饱和烃的 C—C 键和 C—H 键属于这种跃迁,如甲烷的 $\lambda_{\max} = 135 \text{ nm}$ 。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 含杂原子(如 O、N、S、Cl 等)的饱和烃如 $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ 中,除 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁外还可产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。其能量比 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的稍低,在近紫外端 200 nm 附近。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 双键、三键上的价电子跃迁到 π^* 上形成的跃迁,吸收峰大都处在紫外区,在 200 nm, $\epsilon_{\max} > 10^4$ 属于强吸收。例如乙烯的 $\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$, $\epsilon = 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

共轭烯炔中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰称 K 吸收带,比非共轭烯炔的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的波长更长,如乙酰苯。

苯环上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生三个谱带: E_1 带(λ_{\max} 为 180 nm 左右, $\epsilon > 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), E_2 带(λ_{\max} 为 200 nm, $\epsilon > 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)和 B 带(λ_{\max} 为 278 nm, $\epsilon = 10 \sim 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。B 带在非极性溶剂中有精细结构,用于芳香化合物的鉴别,但极性溶剂中精细结构消失,如图 9 - 23。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 含杂原子的双键化合物 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 等,杂原子上有 n 电子,同时又有 π^* 轨道,形成 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,吸收光波长在近紫外区内,亦称 R 吸收带。这种跃迁属于禁阻跃迁,吸收较弱, $\epsilon < 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。如

丙酮的吸收峰在 280 nm, $\epsilon = 10 \sim 30 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

各种跃迁的能量(波长)及吸收强度总结在图 9 - 24 中。

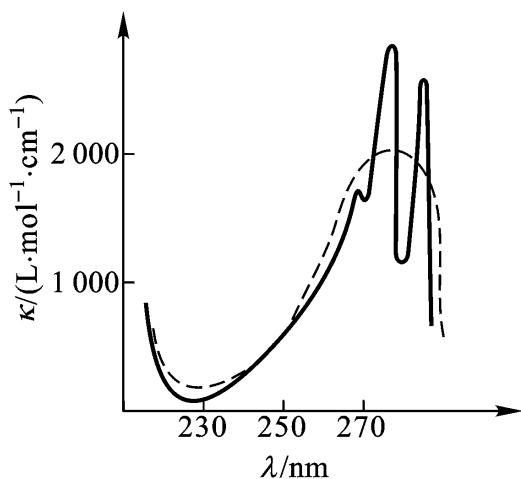


图 9 - 23 苯酚的 B 吸收带
——庚烷溶液; 乙醇溶液

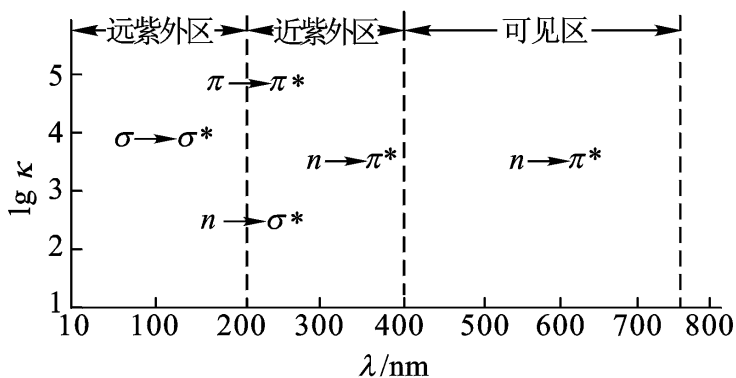


图 9 - 24 常见电子能级跃迁及
对应波长范围和强度

影响紫外吸收光谱的因素

物质的紫外吸收光谱受溶剂性质、溶液 pH、空间效应等许多因素的影响。

溶剂的影响 溶剂极性的变化会使化合物的紫外吸收光谱形状改变。例如,在非极性的庚烷溶剂中,苯酚在 270 nm 处出现中等强度的吸收峰并有精细结构;但在极性的乙醇溶剂中,这些精细结构变得不明显或消失, B 带呈宽的包状。如图 9 - 23。

溶剂的极性不同还会使吸收波长也发生改变。极性大的溶剂会使跃迁谱带红移,而使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁谱带向蓝移。

由于溶剂对紫外光谱有影响,因此,记录吸收光谱时应注明所用溶剂,在将未知物的吸收光谱与已知化合物吸收光谱作比较时,要使用相同溶剂。

溶剂 pH 的影响 当被测物质具有酸性或碱性基团时,溶剂的 pH 的变化对光谱的影响较大。例如,苯胺在乙醇中 λ_{max} 为 230 nm,而在稀酸中 λ_{max} 为 203 nm,与苯的 E_2 带相似。利用溶剂 pH 不同对光谱的影响,可测定化合物结构中的酸性或碱性基团。

空间效应 若分子中存在空间阻碍,影响了较大共轭体系的生成,则吸收波长 λ_{max} 较短, ϵ 小;反之,若分子不存在空间阻碍,可形成较大共轭体系,则 λ_{max} 较长, ϵ 也增大。

紫外吸收光谱法的应用

紫外吸收光谱法除了与可见吸收光谱法一样,可进行定量分析及测定物质

的物理化学常数之外,还可以对物质进行定性分析和结构分析。

用紫外吸收光谱对物质进行定性分析时,一是用经验规则计算最大吸收波长 λ_{\max} , 然后与实测值比较。二是比较吸收光谱。

计算 λ_{\max} 在紫外吸收光谱区,吸收峰的波长是和分子中基团的种类及其在分子中的位置,共轭等情况有关,因此可利用一些经验规则(如 Woodward 规则等)对共轭分子的 λ_{\max} 进行计算,计算结果与实测值比较,如果相符,则可确定该化合物的种类。

比较吸收光谱 在相同的测定条件下,比较未知物与已知标准物的紫外光谱图。若两者的谱图相同,则可认为待测样品与已知标准物含相同的生色团。但有时不一定是同一化合物,因为紫外吸收光谱常只有 2~3 个较宽的吸收峰。具有相同生色团的不同分子结构,有时会产生相同的紫外吸收光谱,但它们的吸收系数是有差别的,所以在比较 λ_{\max} 的同时,还要比较它们的 λ_{\max} 或 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 。如果待测物和标准物的吸收波长相同,吸收系数也相同,则可考虑两者是同一物质。如果没有标准物,也可借助于标准谱图或有关电子光谱数据进行比较。例如,用 2,5 - 二甲基 - 4 - 氨基嘧啶的溴酸盐与 4 - 甲基 - 5 - 噻唑合成出硫胺素盐酸盐的吸收光谱与天然维生素 B₁ 盐酸盐的吸收曲线进行对照,结果完全重合(图 9 - 25),而成功地制出维生素 B₁。

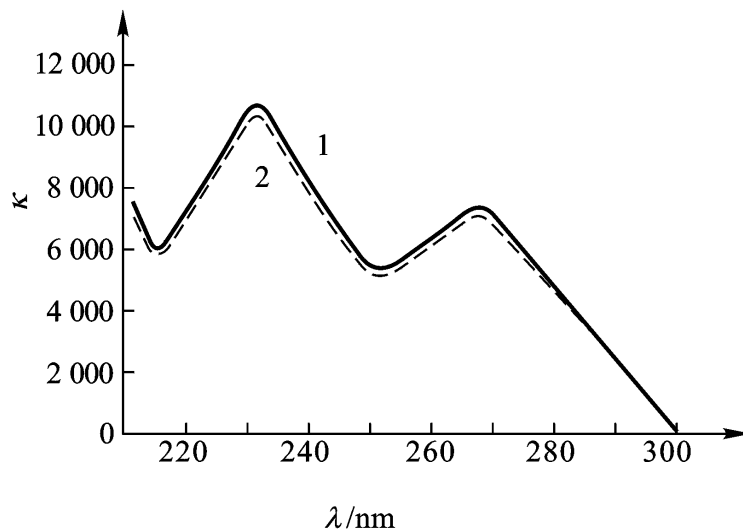


图 9 - 25 天然维生素 B₁ 盐酸盐(1)、
合成硫胺素盐酸盐(2)吸收曲线

同分异构体和顺反异构的确定 反式异构体空间位阻小,共轭程度较高,其 λ_{\max} 和 ϵ_{\max} 大于顺式异构体。如顺式 1,2 - 二苯乙烯的 λ_{\max} 为 280 nm, ϵ_{\max} 为 13 500 L · mol⁻¹ · cm⁻¹, 而反式结构的 λ_{\max} 为 295 nm, ϵ_{\max} 为 27 000 L · mol⁻¹ · cm⁻¹。

酮式和烯醇式互变异构体亦因为前者无共轭体系而后者有共轭体系得以区别。

纯度检查 如果某化合物在紫外光某区域没有吸收峰,而杂质有较强吸收,就可方便地检出该化合物中痕量杂质。例如乙醇中有无杂质苯,只要观察在 256 nm 处有无苯的吸收即可,因为苯在此有吸收而乙醇无吸收。

若主成分有吸收,而杂质无吸收,则可在主成分的 λ_{\max} 处测量吸收系数,并与理论值比较来检查纯度。

思 考 题

1. 为什么物质对光会发生选择性吸收?
2. 朗伯 - 比尔定律的物理意义是什么?什么是透光度?什么是吸光度?二者之间的关系是什么?
3. 摩尔吸收系数的物理意义是什么?其大小和哪些因素有关?在分析化学中 有何意义?
4. 什么是吸收光谱曲线?什么是标准曲线?它们有何实际意义?利用标准曲线进行定量分析时可否使用透光度 T 和浓度 c 为坐标?
5. 当研究一种新的显色剂时,必须作哪些实验条件的研究?为什么?
6. 分光光度计有哪些主要部件?它们各起什么作用?
7. 测定金属钴中微量锰时,在酸性液中用 KIO_3 将锰氧化为高锰酸根离子后进行吸光度的测定。若用高锰酸钾配制标准系列,在测定标准系列及试液的吸光度时应选什么作参比溶液?
8. 吸光度的测量条件如何选择?为什么?普通光度法与示差法有何异同?图 9 - 18 的测定是以什么作参比液的?
9. 光度分析法误差的主要来源有哪些?如何减免这些误差?试根据误差分类分别加以讨论。
10. 常见的电子跃迁有哪几种类型?
11. 在有机化合物的鉴定和结构判断上,紫外 - 可见吸收光谱提供信息具有什么特点?

习 题

1. 0.088 mg Fe^{3+} ,用硫氰酸盐显色后,在容量瓶中用水稀释到 50 mL 用 1 cm 比色皿,在波长 480 nm 处测得 $A = 0.740$ 。求吸收系数 a 及 ϵ 。

$$\text{答: } a = 4.2 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \epsilon = 2.35 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

2. 用双硫腙光度法测定 Pb^{2+} 。 Pb^{2+} 的浓度为 0.08 mg/50 mL,用 2 cm 比色皿在 520 nm 下测得 $T = 53\%$,求 ϵ 。

3. 用磺基水杨酸法测定微量铁。标准溶液是由 0.2160 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 溶于水中稀释至 500 mL 配制成的。根据下列数据,绘制标准曲线。

标准铁溶液的体积 V / mL	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
-------------------	-----	-----	-----	-----	-----	------

吸光度 0.0 0.165 0.320 0.480 0.630 0.790

某试液 5.00 mL, 稀释至 250 mL。取此稀释液 2.00 mL, 与绘制标准曲线相同条件下显色和测定吸光度。测得 $A = 0.500$ 。求试液铁含量(单位: $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。铁铵矾的相对分子质量为 482.178。

答: $7.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

4. 取钢试样 1.00 g, 溶解于酸中, 将其中锰氧化成高锰酸盐, 准确配制成 250 mL, 测得其吸光度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 溶液的吸光度的 1.5 倍。计算钢中锰的百分含量。

答: 2.06

5. 用普通光度法测定铜。在相同条件下测得 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准铜溶液和含铜试液的吸光度分别为 0.699 和 1.00。如光度计透光度读数的相对误差为 $\pm 0.5\%$, 测试液浓度测定的相对误差为多少? 如采用示差法测定, 用铜标准液作参比液, 测试液的吸光度为多少? 浓度测定的相对误差为多少? 两种测定方法中标准溶液与试液的透光度各差多少? 示差法使读数标尺放大了多少倍?

答: 2.17%, 0.301, 0.43%, 10%, 50%

6. 某含铁约 0.2% 的试样, 用邻二氮杂菲亚铁光度法($\epsilon = 1.1 \times 10^4$)测定。试样溶解后稀释至 100 mL, 用 1.00 cm 比色皿, 在 508 nm 波长下测定吸光度。(1)为使吸光度测量引起的浓度相对误差最小, 应当称取试样多少克? (2)如果所使用的光度计透光度最适宜读数范围为 0.200 至 0.650, 测定溶液应控制的含铁的浓度范围为多少?

答: 0.11 g; $1.7 \times 10^{-5} \sim 6.35 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

7. 某溶液中有三种物质, 它们在特定波长处的吸收系数 a ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 如下表所示。设所用比色皿 $b = 1 \text{ cm}$ 。给出以光度法测定它们浓度的方程式。用 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 为单位。

物质	400 nm	500 nm	600 nm
A	0	0	1.00
B	2.00	0.05	0
C	0.60	1.80	0

答: $c_A = A_{600 \text{ nm}}$, $c_B = (3 A_{400 \text{ nm}} - A_{500 \text{ nm}}) / 5.95$

$c_C = (40 A_{500 \text{ nm}} - A_{400 \text{ nm}}) / 71.4$

8. 在下列不同 pH 的缓冲溶液中, 甲基橙的浓度均为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用 1.00 cm 比色皿, 在 520 nm 处测得下列数据:

pH	0.88	1.17	2.99	3.41	3.95	4.89	5.50
A	0.890	0.890	0.692	0.552	0.385	0.260	0.260

试用代数法和图解法求甲基橙的 pK_a 值。

9. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中的苯酚生物碱于波长 356 nm 处的摩尔吸收系数为 400; 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中为 17100。在 $\text{pH} = 9.50$ 的缓冲溶液中为 9800。求 pK_a 值。

10. Mn^{2+} 与配合剂 R^- 反应形成有色配合物, 用摩尔比法测定其组成及稳定常数。为此, 固定 Mn^{2+} 浓度为 $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 R^- 的浓度则是变化的。用 1 cm 比色皿在波长为 525 nm 处得如下数据:

$c_{R^-} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	A_{525}	$c_{R^-} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	A_{525}
0.500×10^{-4}	0.112	2.50×10^{-4}	0.449
0.750×10^{-4}	0.162	3.00×10^{-4}	0.463
1.00×10^{-4}	0.216	3.50×10^{-4}	0.470
2.00×10^{-4}	0.372	4.00×10^{-4}	0.470

求: (1) 配合物的化学式; (2) 配合物在 525 nm 处的 ϵ ; (3) 配合物的 $K_{\text{稳}}$ 。

答: MnR^+ ; 2.4×10^3 ; 1×10^5

11. 配制一系列溶液, 其中 Fe^{2+} 含量相同 (各加入 $7.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ 溶液 2.00 mL), 分别加入不同体积的 $7.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻二氮杂菲溶液, 稀释至 25 mL 后用 1 cm 比色皿在 510 nm 处测得吸光度如下:

邻二氮杂菲溶液的体积/ mL	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00	12.00
A	0.240	0.360	0.480	0.593	0.700	0.720	0.720	0.720

求配合物的组成。

答: 1 3

12 常温下指示剂 HIn 的 K_a 是 5.4×10^{-7} 。测定指示剂总浓度为 $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在强酸或强碱介质中的吸光度 (1 cm 比色皿) 数据如下:

λ / nm	吸光度		λ / nm	吸光度	
	pH = 1.00	pH = 13.00		pH = 1.00	pH = 13.00
440	0.401	0.067	570	0.303	0.515
470	0.447	0.050	585	0.263	0.648
480	0.453	0.050	600	0.226	0.764
485	0.454	0.052	615	0.195	0.816
490	0.452	0.054	625	0.176	0.823
505	0.443	0.073	635	0.160	0.816
535	0.390	0.170	650	0.137	0.763
555	0.342	0.342	680	0.097	0.588

(1) 指示剂酸型是什么颜色? 在酸性介质中测定时应选什么颜色的滤光片? 在强碱性介质中测定时应选什么波长?

(2) 绘制指示剂酸式和碱式离子的吸收曲线。

(3) 当用 2 cm 比色皿在 590 nm 测量强碱性介质中指示剂浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液时吸光度为多少?

(4) 若题设溶液在 485 nm 处, 用 1 cm 比色皿测得吸光度为 0.309。此溶液 pH 为多少? 如在 555 nm 测定, 此溶液吸光度是多少?

(5) 在什么波长处测定指示剂的吸光度与 pH 无关?为什么?

(6) 欲用标准曲线法测定指示剂总浓度,需选择什么实验条件才能使标准曲线不偏离比尔定律?

答:(3) 0.28; (4) pH = 6.02; A = 0.342

13 未知相对分子质量的胺试样,通过用苦味酸(相对分子质量 229)处理后转化成胺苦味酸盐(1:1 加成化合物)。当波长为 380 nm 时大多数胺苦味酸盐在 95% 乙醇中的吸光系数大致相同,即 $\epsilon = 10^4 \cdot 13$ 。现将 0.030 0 g 胺苦味酸盐溶于 95% 乙醇中,准确配制 1 L 溶液。测得该溶液在 380 nm, $b = 1$ cm 时 $A = 0.800$ 。试估算未知胺的相对分子质量。

答:277

原子吸收光谱法 (Atomic Absorption Spectrometry AAS)

- § 10 - 1 概述
- § 10 - 2 原子吸收光谱法基本原理
- § 10 - 3 原子吸收光谱仪
- § 10 - 4 定量分析方法
- § 10 - 5 原子吸收光谱法中的干扰及其抑制
- § 10 - 6 灵敏度、检出极限、测定条件的选择
- § 10 - 7 原子发射光谱法简介

§ 10 - 1 概述

根据原子外层电子跃迁所产生的光谱进行分析的方法,称为原子光谱法,包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法和原子荧光光谱法。本章重点介绍应用广泛的原子吸收光谱法,并对原子发射光谱法作一简介。

原子吸收光谱法,又称原子吸收分光光度法或简称原子吸收法,它是基于测量试样所产生的原子蒸气中基态原子对其特征谱线的吸收,从而定量测定化学元素的方法。

图 10 - 1 是原子吸收示意图。如测定地表水中铅的含量时,将经过预处理的地表水溶液喷射成雾状进入燃烧火焰中,铅化合物雾滴在火焰温度下,挥发并离解成铅原子蒸气。用铅空心阴极灯作光源,产生铅的特征谱线,通过铅原子蒸气时,由于蒸气中基态铅原子的吸收,铅的特征谱线强度减弱,通过单色器和检测器测得其减弱程度,即可计算出地表水中铅的含量。

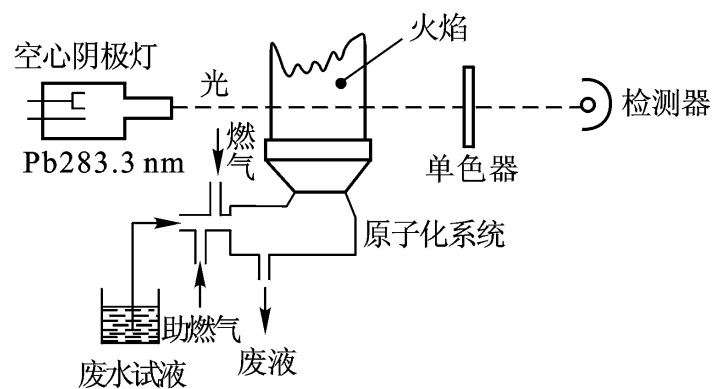


图 10 - 1 原子吸收分析示意图

原子吸收光谱法具有如下特点:

(1) 灵敏度高。用火焰原子吸收光谱法可测到 $10^{-9} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 数量级,用无焰原子吸收光谱法可测到 $10^{-12} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,因而原子吸收法特别适于微量及痕量元素分析。

(2) 选择性好,准确度高。由于原子吸收谱线比较简单,谱线重叠干扰很少,因而分析的选择性好,基体和待测元素之间影响较少。大多数情况下共存元素不对原子吸收分析产生干扰,试样经处理后可直接进行分析,避免了繁杂的分离或富集手续,易于得到准确的分析结果。

(3) 测定范围广。原子吸收光谱法可以直接测定 70 多种元素,若采用间接方法,还能测定某些非金属、阴离子和有机化合物。

(4) 操作简便,分析速度快。原子吸收法尚有一些不足之处。例如测定不同元素时需要更换元素灯,使用不太方便;同时进行多元素测定尚有困难;对大多数非金属元素还不能直接测定。这些问题有待于今后研究解决。

原子吸收光谱法,由于具有灵敏、准确、快速及简便等特点,因而在冶金、地质、石油、轻工、农业、医药、卫生、食品和环境保护等方面得到了广泛的应用。

§ 10 - 2 原子吸收光谱法基本原理

共振线和吸收线

原子受外界能量激发,其最外层电子可能跃迁到不同能级,因此可能有不同的激发态。电子从基态跃迁到能量最低的激发态(称为第一激发态),为共振跃迁,所产生的谱线称为共振吸收线(简称共振线)。当电子从第一激发态跃回基态时,则发射出同样频率的谱线,称为共振发射线(也简称共振线)。各种元素的原子结构和外层电子排布不同。不同元素的原子从基态激发至第一激发态(或由第一激发态跃回基态)时,吸收(或发射)的能量不同,因此各种元素的共振线不同而各有其特征性,这种共振线称为元素的特征谱线。从基态到第一激发态的跃迁最容易发生,因此对大多数元素来说,共振线是指元素所有谱线中最灵敏的线。在原子吸收光谱法中,就是利用待测元素原子蒸气中基态原子对光源发出的共振线的吸收来进行分析的。

如图 10 - 2,若将入射强度为 I_0 的不同频率的光通过原子蒸气,吸收后其透过光强度 I 与原子蒸气的厚度 b 的关系,同可见光吸收情况类似,服从朗伯定律,即

$$I = I_0 e^{-Kb} \quad (10 - 1)$$

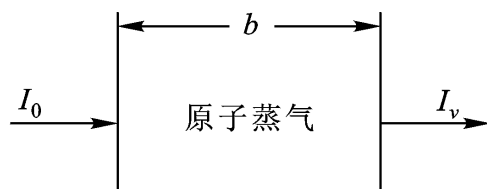


图 10 - 2 原子吸收示意图

由于物质的原子对不同频率入射光的吸收具有选择性,因而透过光强度 I 和吸收系数 K 将随着入射光的频率而变化。前者的变化规律如图 10 - 3 所示,后者的变化规律如图 10 - 4 所示。从图 10 - 3 中可看出,在入射频率为 ν_0 处,透过光强度最小,即吸收最大,我们称这种情况为原子蒸气在频率 ν_0 处有吸收线。原子吸收线具有一定宽度,通常称为吸收线轮廓,常用吸收系数 K 随频率(或波长)的变化曲线来描述(图 10 - 4)。表征吸收线轮廓的值是吸收线的半宽度,它是指最大吸收系数一半即 $K/2$ 处所对应的频率差或波长差,用 $\Delta\nu_{1/2}$ 或 $\Delta\lambda_{1/2}$ 表示。最大吸收系数所对应的频率

或波长称为中心频率或中心波长。中心频率或中心波长处的最大吸收系数又称为峰值吸收系数(K_0)。

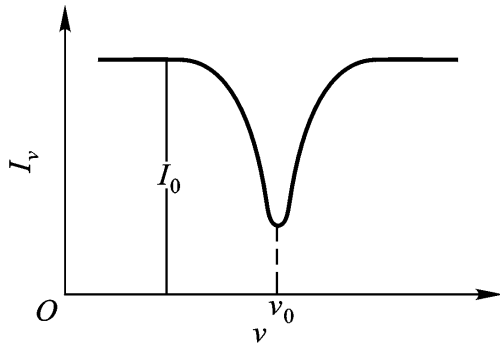


图 10 - 3 吸收线轮廓

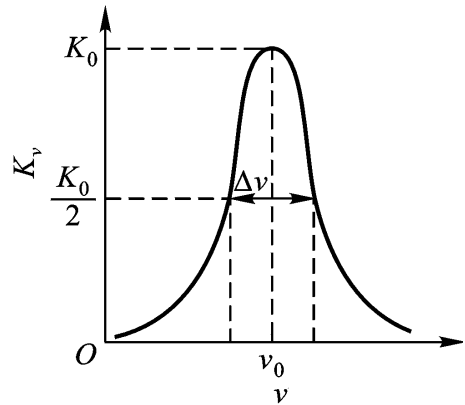


图 10 - 4 吸收线轮廓和半宽度

在通常原子吸收光谱法条件下,吸收线轮廓主要受多普勒变宽和劳伦兹变宽的影响。当共存元素原子浓度很小时,吸收线变宽主要受多普勒变宽的影响。多普勒变宽是由于原子在空间做无规则的热运动产生多普勒效应而引起的,又称热变宽。多普勒变宽 $\Delta \nu_D$ 由下式(10 - 2)决定:

$$\Delta \nu_D = 7.162 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{A_r}} \quad (10 - 2)$$

式中: ν_0 为谱线的中心频率; T 为热力学温度。 A_r 是相对原子质量。由式(10 - 2)可以看出,待测原子的相对原子质量越小,温度越高,则吸收线轮廓变宽越显著。

热激发时基态原子和激发态原子的分配

原子吸收法是利用待测元素的原子蒸气中基态原子对该元素的共振线的吸收来进行测定的。但是,在原子化过程中,待测元素由分子离解成的原子,不可能全部都是基态原子,其中必有一部分为激发态原子。所以,原子蒸气中基态原子与待测元素原子总数之间有什么关系,其分布状况如何,是原子吸收光谱法中必须考虑的问题。

在一定温度下,当处于热力学平衡时,激发态原子数与基态原子数之比服从玻耳兹曼分布定律:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{E_j - E_0}{kT}} \quad (10 - 3)$$

劳伦兹变宽是由于吸收原子和其他粒子碰撞而产生的变宽。

式中: N_j 为激发态原子数; N_0 为基态原子数; g_j 为激发态统计权重; g_0 为基态统计权重; k 为玻耳兹曼常数; T 为热力学温度; E_j 、 E_0 分别为激发态和基态能级的能量。

对共振线来说, 电子从基态 ($E_0 = 0$) 跃迁到第一激发态, 因此可得到激发态原子数和基态原子数之比:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{E_j}{kT}} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (10-4)$$

在原子光谱中, 对一定波长的谱线, g_j/g_0 和 E_j 都是已知的。因此只要火焰温度确定后, 就可求得 N_j/N_0 值。表 10-1 列出了几种元素共振线的 N_j/N_0 值。

表 10-1 几种元素共振线的 N_j/N_0 值

元素	共振线的波长 / nm	$\frac{g_j}{g_0}$	N_j/N_0			
			T = 2 000 K	T = 3 000 K	T = 4 000 K	T = 5 000 K
Cs	852.1	2	4.44×10^{-4}	7.24×10^{-3}	2.98×10^{-2}	6.82×10^{-2}
Na	589.0	2	9.86×10^{-6}	5.88×10^{-4}	4.44×10^{-3}	1.51×10^{-2}
Ca	422.7	3	1.21×10^{-7}	3.69×10^{-5}	6.03×10^{-4}	3.33×10^{-3}
Zn	213.9	3	7.29×10^{-15}	5.58×10^{-10}	1.48×10^{-7}	4.32×10^{-6}

从表 10-1 可看出, N_j/N_0 值是比较小的。由于大多数元素的共振线波长都小于 600 nm, 常用的热激发温度又低于 3 000 K, 因此对大多数元素来说, N_j/N_0 值都小于百分之一, 即热激发中的激发态原子数远小于基态原子数, 也就是说热激发中基态原子占绝对多数, N_j 与 N_0 相比可忽略不计。可以认为基态原子数实际代表待测元素的原子总数。

原子吸收法的定量基础

原子蒸气所吸收的全部能量, 在原子吸收光谱法中称为积分吸收, 亦即图 10-4 中吸收线下面所包括的整个面积。经过严格推导, 积分吸收 Kd 与单位体积原子蒸气中吸收辐射的原子数有下列关系:

$$Kd = \frac{e^2}{mc} Nf \quad (10-5)$$

式中: c 为光速; e 为电子电荷; m 为电子质量; N 为单位体积原子蒸气中吸收

辐射的原子数,即基态原子数; f 为振子强度,表示能被光源辐射激发的每个原子的平均电子数。在一定条件下,对一定元素, f 可视为一定值。

从式(10 - 5)可知,积分吸收与单位体积原子蒸气中基态原子数成正比。因此从理论上说,如果能测得积分吸收值,便可计算出待测元素的原子数。但由于原子吸收线很窄,约 0.002 nm ,因此需要分辨率很高的单色器,而目前的光谱仪还难于达到。1955年瓦尔什(Walsh)提出用测定峰值吸收系数 K_0 来代替积分吸收系数的测定,并采用锐线光源测量谱线的峰值吸收。

在通常原子吸收光谱测定条件下,吸收线形状只取决于多普勒变宽,此时 K_0 与多普勒变宽的半宽度 $\Delta\nu_{1/2}$ 的关系为

$$K_0 = \frac{2}{\Delta\nu_{1/2}} \cdot \frac{\ln 2}{m c} \cdot \frac{e^2}{m c} N f \quad (10 - 6)$$

在测定条件不变时,多普勒半宽度是常数,对一定的待测元素,振子强度 f 也是常数,因此峰值吸收系数 K_0 与单位体积原子蒸气中基态原子数成正比。

为了测量 K_0 值,必须使光谱源发射线的中心频率与吸收线的中心频率一致,而且发射线的半宽度必须比吸收线的半宽度小得多,如图 10 - 5 所示。由于锐线光源发射线的半宽度只有吸收线半宽度的 $1/5 \sim 1/10$,这样积分吸收与峰值吸收非常接近,因此可以用 K_0 代替式(10 - 1)中的 K ,即得

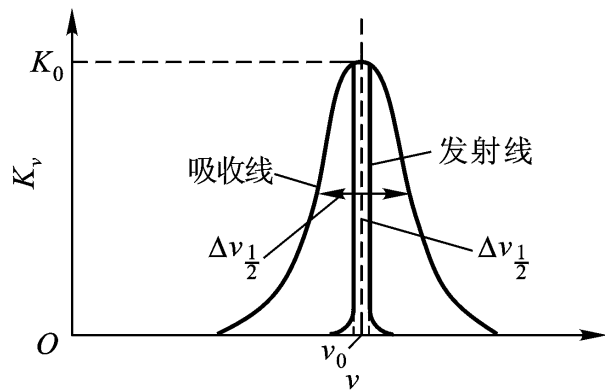


图 10 - 5 峰值吸收测量示意图

$$I = I_0 e^{-K_0 b} \quad (10 - 7)$$

即

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = 0.4343 K_0 b \quad (10 - 8)$$

式中 A 为吸光度。

从式(10 - 8)中可以看出,吸光度与吸收程长度成正比。因此适当增加吸收程长度可以提高测定的灵敏度。

在实际测量中,若从吸光度来测量吸收特征谱线的原子总数,则不必求峰值吸收系数 K_0 。将式(10 - 6)代入式(10 - 8)中,即得

$$A = 0.4343 \times \frac{2}{\Delta\nu_{1/2}} \cdot \frac{\ln 2}{m c} \cdot \frac{e^2}{m c} N f b \quad (10 - 9)$$

在一定实验条件下, D 和 f 都是常数, 因此可令

$$Q = 4343 \times \frac{2}{D} \ln 2 \cdot \frac{e^2}{m c} \cdot f = k$$

则(10 - 9)可表示为

$$A = k N b \quad (10 - 10)$$

式(10 - 10)表示吸光度与待测元素原子总数成正比。实际分析中要求测定的是试样中待测元素的浓度, 而此浓度是与原子蒸气中待测元素原子总数成正比的, 因此, 吸光度与试样中待测元素的浓度 C 关系可表示为

$$A = K C \quad (10 - 11)$$

式中 K 在一定实验条件下是一个常数。式(10 - 11)即是原子吸收光谱法的定量依据。

§ 10 - 3 原子吸收光谱仪

原子吸收光谱仪主要由光源、原子化系统、分光系统和检测系统四部分组成。图 10 - 6 是火焰原子吸收光谱仪的结构示意图。

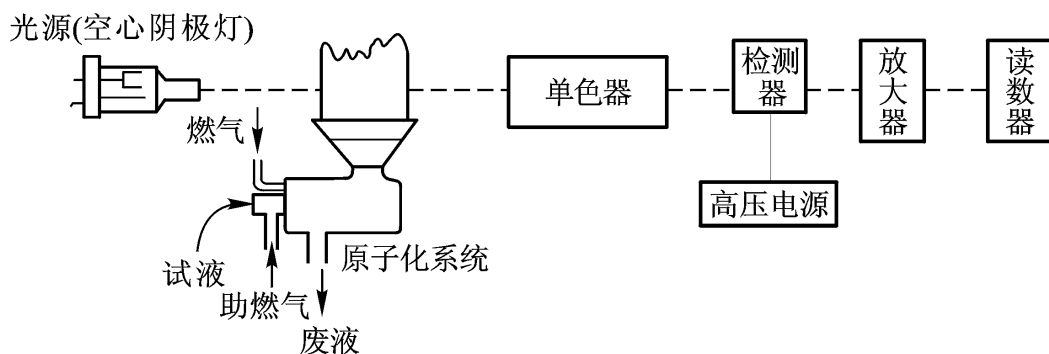


图 10 - 6 火焰原子吸收光谱仪示意图

由锐线光源发射出的待测元素的特征光谱线, 通过原子化器, 被火焰中待测元素基态原子吸收后, 进入单色器, 经分光后, 由检测器转化为电信号, 最后经放大在读数系统读出。下面分别进行介绍。

光源——空心阴极灯

光源的作用是发射待测元素的特征光谱, 以供试样吸收之用。为了获得较

高的灵敏度和准确度,所使用的光源必须满足如下要求:

(1) 能发射待测元素的共振线。

(2) 能发射锐线,即发射线的半宽度比吸收线的半宽度窄得多。否则,测出的不是峰值吸收系数。

(3) 发射光强度要足够大,稳定性要好,寿命长。

空心阴极灯是能满足这些要求的理想的锐线光源,应用最广泛。

普通空心阴极灯是一种气体放电管。它包括一个阳极和一个圆筒形阴极。两电极密封于带有石英窗(或玻璃窗)的玻璃管中,管中充有低压惰性气体(氖或氩)。它的结构如图 10 - 7 所示。当正负两极间施加适当电压时,电子将从空心阴极内壁流向阳极,在电子通路上与惰性气体原子碰撞而使之电离,带正电荷的惰性气体离子在电场作用下,向阴极内壁猛烈轰击,使阴极表面金属原子溅射出来。溅射出来的金属原子再与电子、惰性气体原子及离子发生碰撞而被激发,从而发射出阴极物质的共振线。

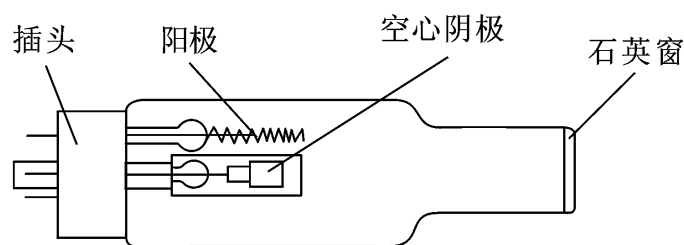


图 10 - 7 空心阴极灯示意图

空心阴极灯发射的光谱,主要是阴极物质的光谱,因此用不同的待测元素作阴极材料,可制成各相应待测元素的空心阴极灯;若阴极物质只含一种元素,则可制成单元素灯;阴极物质含多种元素,则可制成多元素灯。为了避免发生光谱干扰,在制灯时,必须用纯度较高的阴极材料和选择适当的内充气体,以使阴极元素的共振线附近没有杂质元素或内充气体的强谱线。

空心阴极灯发射的光谱强度与灯的工作电流有关。增大灯的工作电流,可以增加光谱线强度。但是工作电流过大,会导致灯本身发生自蚀现象而缩短灯的寿命,还会造成灯放电不正常,使发射光强度不稳定。但是工作电流过低,又会使灯发射光强度减弱,导致稳定性和信噪比下降。因此使用空心阴极灯时必须选择适当的灯电流。

空心阴极灯具有下列优点:只有一个操作参数(即电流),发射光强度大且稳定,谱线宽度窄,而且灯也容易更换。其缺点是每测一个元素均需要更换相应的待测元素的空心阴极灯,使用不太方便。

原子化系统

原子化系统的作用是将试样中的待测元素转变成基态原子蒸气。待测元素由化合物离解成基态原子的过程,称为原子化过程。如图 10 - 8 所示。

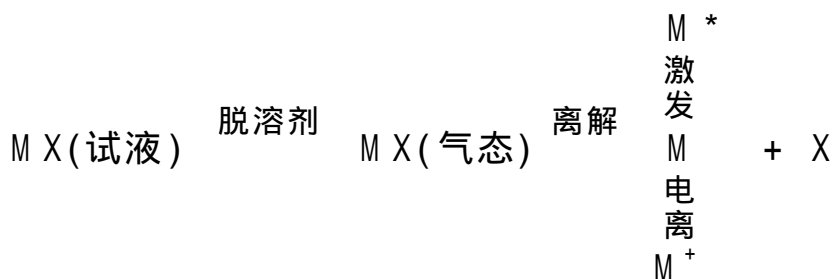


图 10 - 8 原子化过程示意图

需要指出的是,在原子化过程中,如果温度过高,则基态原子可能进一步激发或产生电离,使基态原子数量减少,测定灵敏度降低。原子化系统是原子吸收光谱仪的核心。目前有火焰原子化法和非火焰原子化法两种。

火焰原子化装置 火焰原子化装置包括雾化器和燃烧器两部分。

(1) **雾化器**: 其作用是将试液雾化。雾化器是原子化系统的重要部件,其性能对测定的精密度和化学干扰等产生显著影响。因此要求雾化器喷雾稳定、雾滴细小、均匀和雾化效率高。目前普遍采用的是同心雾化器,图 10 - 9 是同心雾化器示意图。

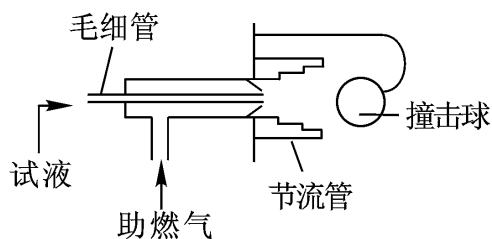


图 10 - 9 同心雾化器示意图

在雾化器喷嘴口处,由于助燃气(空气、氧气或氧化亚氮)和燃气(乙炔、丙烷、氢气等)高速通过,形成负压区,从而将试液沿毛细管吸入,并被高速气流分散成气溶胶(即成雾滴),喷出的雾滴再碰撞在撞击球上,进一步雾化成细雾。

(2) **燃烧器**: 其作用是形成火焰,使进入火焰的试样微粒原子化。图 10 - 10 为预混合型燃烧器结构示意图。试液雾化后进入雾室,与燃气在室内充分混合。其中较大的雾滴凝结在壁上形成液珠,从废液管排出,而细的雾滴则进入火焰中。

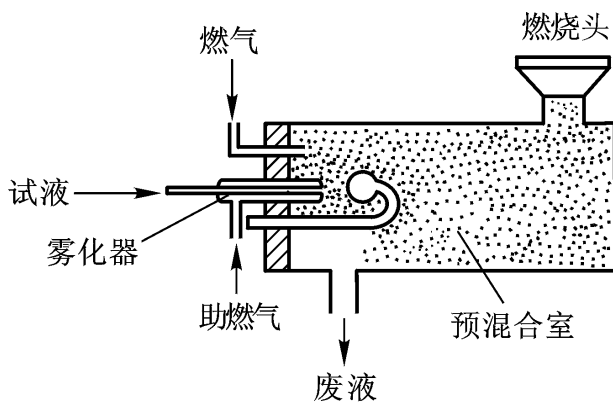


图 10 - 10 燃烧器结构示意图

(3) **火焰**: 在原子吸收光谱法中,火焰的作用是提供一定的能量,

促使试样雾滴蒸发、干燥并经过热离解或还原作用,产生大量基态原子。因此原子吸收法所使用的火焰,只要其温度能使待测元素离解成游离基态原子就可以了。如超过所需的温度,从玻耳兹曼方程中可看到,激发态原子将增加,电离度增大,基态原子减少,这对原子吸收是很不利的。因此在确保待测元素充分离解为基态原子的前提下,低温火焰比高温火焰具有较高的灵敏度。但对某些元素来说,如果温度过低,则其盐类不能离解,反而使灵敏度降低,并且还会发生分子吸收,干扰可能会增大。一般易挥发或电离电位较低的元素(如 Pb、Cd、Zn、Sn、碱金属及碱土金属等),应使用低温且燃烧较慢的火焰。与氧易生成耐高温氧化物而难离解的元素(如 Al、V、Mo、Ti 及 W 等),应使用高温火焰。表 10 - 2 列出了几种常见火焰的温度及燃烧速度。

表 10 - 2 火焰温度及燃烧速度

燃料气体	助燃气体	最高温度/ K	燃烧速度/ (cm·s ⁻¹)
煤气	空气	2 110	55
丙烷	空气	2 195	82
氢气	空气	2 320	320
乙炔	空气	2 570	160
氢气	氧气	2 970	900
乙炔	氧气	3 330	1 130
乙炔	氧化亚氮	3 365	180

原子吸收法中应用最多的火焰有空气 - 乙炔、氧化亚氮 - 乙炔。燃气和助燃气的流量决定火焰的状态。下面以空气 - 乙炔为例,介绍一下火焰的三种状态。

化学计量火焰(中性火焰):燃气与助燃气比例与它们之间化学反应计量关系相近。它具有温度高、干扰少、稳定、背景低等特点。除碱金属和难离解氧化物的元素,大多数常见元素均使用这种火焰。

富燃火焰(还原性火焰):燃气与助燃气比例大于化学计量关系。由于燃气过量,燃烧不完全,火焰中存在大量半分解产物,故火焰具有较强的还原性气氛。它适用于测定较易形成难熔氧化物的元素如 Mo、Cr、稀土元素等。

贫燃火焰(氧化性火焰):燃气与助燃气比例小于化学计量关系。由于助燃气过量,大量冷的助燃气带走火焰中的热量,故火焰温度较低。又由于燃气燃烧充分,火焰具有氧化性气氛,因此它适用于碱金属元素的测定。

(1) 空气 - 乙炔火焰:这是用途最广的一类火焰。最高温度约 2 600 K,能测定 35 种以上的元素。它燃烧速度稳定,重复性好,噪声低,对多数元素有足

够的灵敏度。调节乙炔和空气的流量,可方便地获得不同氧化还原特征的火焰,以适应不同元素的测定。但测定易形成难离解氧化物的元素时灵敏度较低,不宜使用。这种火焰在短波范围内对紫外线吸收较强,易使信噪比变低。

乙炔可用高压乙炔钢瓶 供应。

(2) 氧化亚氮 - 乙炔火焰 :这种火焰的最高温度达 3 300 K 左右,不但温度较高,而且还可形成强还原气氛。使用这种火焰可以测定约 70 多种元素,特别能用于测定空气 - 乙炔火焰所不能分析的难离解元素,如 Al、B、Be、Ti、V、W 和 Si 等,并且可消除在其他火焰中可能存在的化学干扰现象。

火焰原子化系统结构简单、操作方便,准确度和重现性较好,能满足大多数元素的测定,因此在实际中应用广泛。其不足之处是原子化效率低,试样用量大。

非火焰原子化装置

(1) 石墨炉原子化器:这是应用最广泛的非火焰原子化装置,其结构如图 10 - 11 所示。它主要由电源、炉体和石墨管组成。

图 10 - 11 石墨炉原子化器示意图

试样盛放在石墨管中,石墨管作为电阻发热体。电源提供原子化能量,通电后可使管内温度达到 2 000 ~ 3 000 高温,使试样蒸发和原子化。炉内有保护气体控制系统,外气路中通 Ar 气沿石墨管外壁流动,保护石墨管不被烧坏。内气路中通 Ar 气从管两端流向管中心,由中心孔流出,排除干燥和灰化阶段产

乙炔钢瓶内装有丙酮和活性炭等,当钢瓶内乙炔压力降至 0.5 MPa 时,则需更换。如果在乙炔压力低于 0.5 MPa 下使用,则钢瓶内丙酮将沿管道流进火焰,造成火焰燃烧不稳定,噪声增大,影响测定结果。此外,乙炔管道禁止使用黄铜材料,因为乙炔会与铜生成乙炔铜,是一种引爆剂。

氧化亚氮 - 乙炔火焰容易发生爆炸,操作时应严格遵守操作规程。

生的试样基体蒸气,同时保护待测元素的自由原子不被氧化。石墨炉测定一般分四个阶段。

干燥阶段:蒸发除去试样的溶剂,如水分、各种酸溶剂等。

灰化阶段:破坏和蒸发除去试样中的基体,在原子化阶段前尽可能多的将共存组分与待测元素分离开,以减少共存物和背景吸收的干扰。

原子化阶段:使待测元素转变为基态原子,供吸收测定。

烧净阶段:净化除去残渣,消除石墨管记忆效应。

石墨炉原子化器的原子化效率和测定灵敏度都比火焰高得多,其检出极限可达 10^{-12} g 数量级;试样用量仅 $1 \sim 100 \mu\text{L}$;特别适合试样量少,又需测定其中痕量元素的情况。可测定粘稠和固体试样。但石墨炉测定精密度不如火焰法,测定速度也较火焰法慢,此外装置较复杂、费用较高。

(2) 氢化物原子化装置: As、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Se、Te 和 Hg 等元素,在火焰原子吸收法测定中,由于火焰分子对其共振线的吸收,使其灵敏度很低,不能满足测定要求。目前多采用氢化物法来测定这些元素。该法主要是利用这些元素或其氢化物在低温下易于挥发的特性,用强还原剂 (KBH_4 或 NaBH_4) 在酸性介质中与其作用,生成气态氢化物。例如



生成的氢化物不稳定,在较低温度(约几百度)下发生分解,产生出自由原子,完成原子化过程。该装置分为氢化物发生器和原子化装置两部分。产生的氢化物用 Ar 气送入石英管中进行原子化。目前已有商品化氢化物装置。

氢化物原子化法的特点是形成元素或其氢化物蒸气的过程本身就是一个分离过程,因此它的灵敏度高,可达 10^{-9} g 数量级;选择性好,基体干扰和化学干扰都少;操作简便、快速。但精密度比火焰法差;此外生成的氢化物均有毒,需在良好的通风条件下操作。

分光系统

原子吸收光谱仪的分光系统主要由色散元件、凹面镜和狭缝组成,这样的系统也可简称为单色器。它的作用是将待测元素的共振线与邻近谱线分开,为了阻止非检测谱线进入检测系统,单色器通常放在原子化器后的光路中。单色器的色散元件可用棱镜或衍射光栅。单色器的性能由线色散率、分辨率和集光本领决定。线色散率是指在光谱仪焦面上两条谱线间距离 x 与其波长差的比值 $x/\Delta\lambda$, 实际工作中常用倒线色散率,即线色散率的倒数 $\Delta\lambda/x$ 。分辨率是指仪器分开邻近的两条谱线的能力,可用该两条谱线的平均波长 λ 与刚好能分辨的两条谱线的波长差 $\Delta\lambda$ 的比 $\lambda/\Delta\lambda$ 表示。现代原子吸收光谱仪中多用

衍射光栅做色散元件。衍射光栅是在金属(或镀有铝层)平面或凹面镜上刻有许多平行线条(一般每米刻有 600 ~ 2 880 条)。光栅分辨率与其面上每毫米中刻线的数量有关,刻线数量越多,分辨率越高。

原子吸收光谱测定时,要求单色器既要使共振线与邻近谱线分开,又要保证有一定的出射光强度,即集光本领。而原子吸收测定时吸收线是由锐线光源发出的,共振线谱线较简单,因此它只要求光栅能将共振线与邻近谱线分开到一定程度即可,并不要求过高的分辨率。当光源出射光强度一定时,就需要选用适当的光谱通带来满足上述要求。所谓通带,系指通过单色器出射狭缝的光束波长间的范围。当光栅倒线色散率一定时,通带可通过选择狭缝宽度来确定,关系式如下:

$$W = D \cdot S \quad (10 - 12)$$

式中: W 为光栅单色器的通带(nm); D 为光栅倒线色散率($\text{nm} \cdot \text{mm}^{-1}$); S 为狭缝宽度(mm)。

在原子吸收测定中,通带的大小是仪器的工作条件之一。通带增大,也即狭缝加宽,进入单色器的光强度增加,与此同时,通过单色器出射狭缝的辐射光波长范围也变宽,使单色器的分辨率降低,靠近分析线的其他非吸收线的干扰和光源背景干扰也增大,使工作曲线弯曲,产生误差。反之,通带窄,虽能使分辨率得到改善,但进入单色器的光强度减小,使测定灵敏度降低。因此,应根据测定需要来选择通带。如果待测元素的分析线没有邻近谱线干扰(如碱金属、碱土金属),背景小,通带宜调宽,进入单色器光通量增加,有效地提高了信噪比。如果待测元素具有复杂背景(如铁族元素、稀土元素),邻近线干扰和背景干扰大,则宜调窄通带,这样可以减少非吸收线的干扰,单色器的分辨率相应地得到提高,其工作曲线的线性关系也得到了改善。

光栅是可以转动的,通过转动光栅,可以使光谱中各种波长的辐射按顺序从出射狭缝射出。

检测系统

检测系统主要由检测器(光电倍增管)、放大器、读数和记录系统等组成。原子吸收光谱仪中,常用光电倍增管作检测器,其作用是将经过原子蒸气吸收和单色器分光后的微弱光信号转换为电信号,再经过放大器放大后,便可在读数装置上显示出来。

现代原子吸收光谱仪通常设有自动调零,自动校准、标尺扩展、浓度直读、自动取样及自动处理数据等装置。

仪器类型

原子吸收光谱仪按分光系统可分为单光束型和双光束型两种,如图 10 - 12 所示。

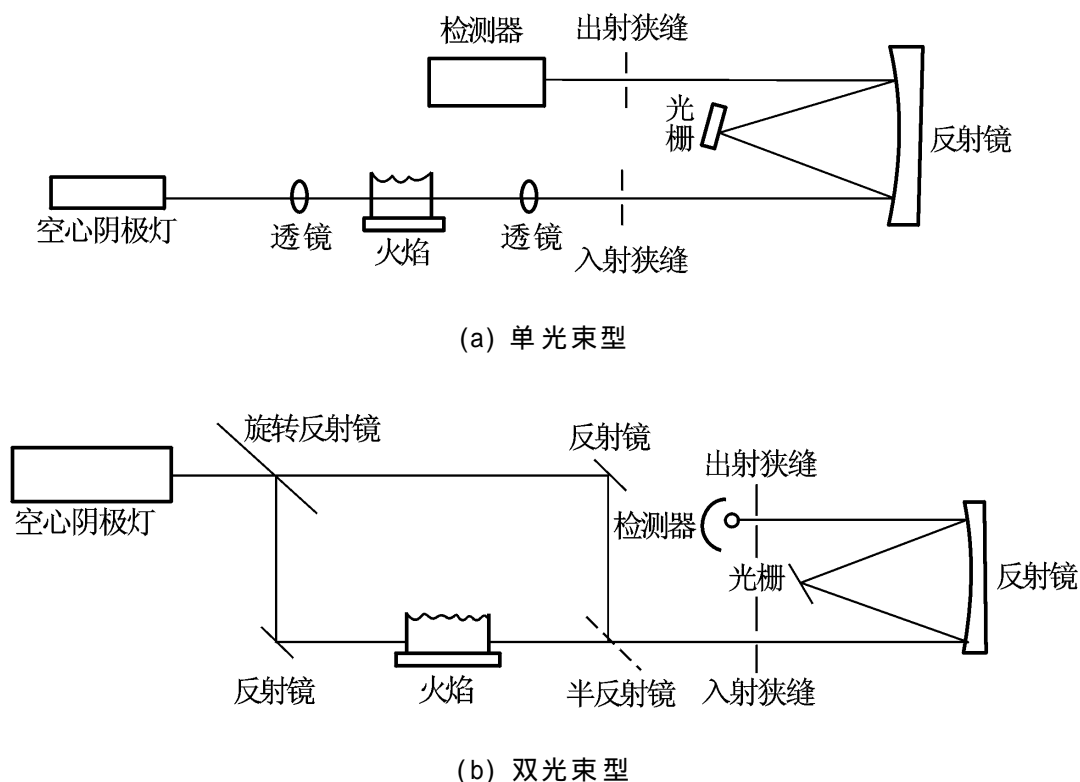


图 10 - 12 原子吸收光谱仪结构原理图

1. 单光束型

它只有一个光束。由空心阴极灯发出待测元素的特征谱线,经过待测元素的原子蒸气吸收后,未被吸收部分辐射进入单色器,经过分光后,再照射到检测器,光信号经转换、放大,最后在读数装置上显示出来。单光束仪器结构简单,灵敏度较高,能满足日常分析需要。缺点是不能消除光源波动造成的影响,致使基线漂移。使用时需预热光源,并在测量时经常校正零点。

2 双光束型

从空心阴极灯发出的光辐射分为两束,一束通过原子化器后与另一束不通过原子化器的参比光束会合到单色器(仪器的其他部分与单光束型相同)。利用参比辐射来补偿光源辐射光强度变化的影响。因此双光束仪器可以消除光源波动性造成的影响,仪器灵敏度和准确度皆优于单光束型。空心阴极灯不需预热便可进行测定。但参比光束不通过火焰,因此不能消除火焰背景的影响。

§ 10 - 4 定量分析方法

根据式(10 - 11), 当待测元素浓度不高时, 在吸收程长度固定情况下, 试样的吸光度与待测元素浓度成正比。在实际测量中, 通常是将试样吸光度与标准溶液或标准物质比较而得到定量分析结果。常用方法有标准曲线法和标准加入法。

标准曲线法

标准曲线法是最常用的方法, 适用于共存组分间互不干扰的试样。

配一组浓度合适的标准溶液系列(试样浓度应尽量包含在内), 由低浓度到高浓度分别测定吸光度; 以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标作图, 绘制 A - c 标

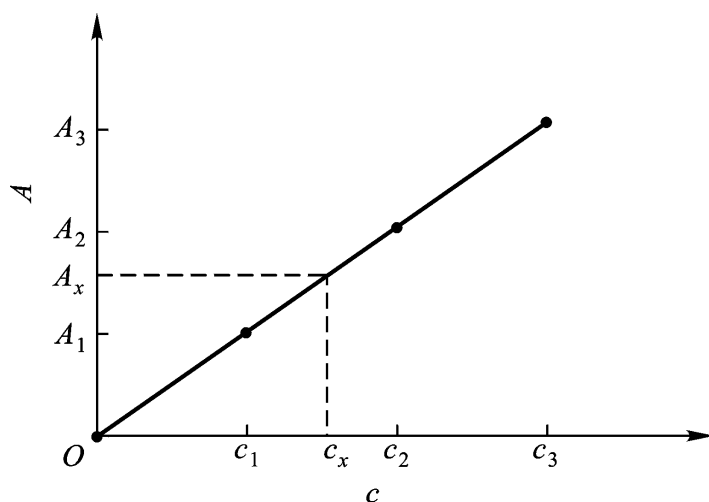


图 10 - 13 标准曲线法示意图

准曲线图, 如图 10 - 13 所示。在相同条件下, 测定试样溶液吸光度, 由 A - c 标准曲线求得试样溶液中待测元素浓度。

标准加入法

若试样基体组成复杂, 且基体成分对测定又有明显干扰, 此时可采用标准加入法。

取若干份(例如四份)等量的试样溶液, 分别加入浓度为 0, c_1 , c_2 , c_3 的标

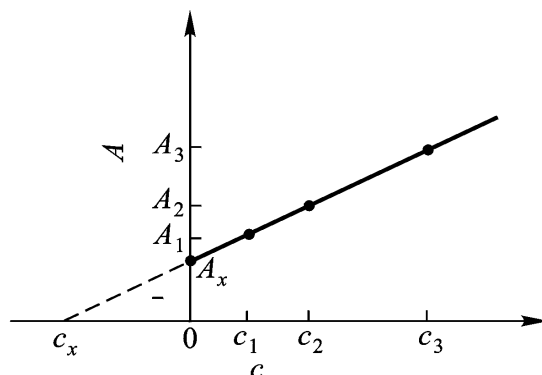


图 10 - 14 标准加入法

准溶液, 稀释到同一体积后, 在相同条件下分别测定吸光度。以加入的被测元素浓度为横坐标, 对应吸光度为纵坐标, 绘制 $A - c$ 曲线图, 延长该曲线至与横坐标相交处, 即为试样溶液中待测元素浓度 c_x 。如图 10 - 14 所示。

使用标准加入法时应注意:

- (1) 此法可消除基体效应带来的影响, 但不能消除分子吸收、背景吸收的影响。
- (2) 应保证标准曲线的线性, 否则曲线外推易造成较大的误差。

§ 10 - 5 原子吸收光谱法中的干扰及其抑制

原子吸收光谱法中的干扰主要有电离干扰、化学干扰、物理干扰和光谱干扰。

电 离 干 扰

由于基态原子电离而造成的干扰称为电离干扰。这种干扰造成火焰中待测元素的基态原子数量减少, 使测定结果偏低。火焰温度越高, 元素电离电位越低, 元素越易电离。碱金属和碱土金属由于电离电位较低, 容易发生电离干扰。消除方法一是降低火焰温度, 二是加入比待测元素更易电离的物质, 使其产生大量自由电子, 抑制待测元素电离。例如测定 K 、 Na 时, 加入足量的铯盐, 便可消除电离干扰。

化 学 干 扰

待测元素与试样中共存组分或火焰成分发生化学反应, 引起原子化程度改变所造成的干扰称为化学干扰。化学干扰是原子吸收光谱分析中主要干扰来源, 产生的原因是多方面的。典型的化学干扰是待测元素与共存元素之间形成更加稳定的化合物, 使基态原子数目减少。常用的消除方法有:

(1) 加入释放剂: 加入某种物质, 它与干扰元素形成更加稳定的化合物使待测元素释放出来。例如加入锶或镧可有效地消除磷酸根对测定钙的影响, 此时, 锶或镧与磷酸根形成更加稳定的化合物而将钙释放出来。

(2) 加入保护剂: 加入某种物质, 它与待测元素形成更加稳定的化合物, 将待测元素保护起来, 防止干扰元素与它作用。例如加入 $EDTA$, 使之与钙形成 $EDTA - Ca$ 配合物, 从而将钙“保护”起来, 避免钙与磷酸根作用, 消除磷酸根对测定钙的干扰。

(3) 加入基体改进剂: 加入某种物质, 它与基体形成易挥发的化合物, 在原

子化前除去,避免与待测元素共挥发。例如在石墨炉测定中,氯化钠基体对测定镉有干扰,此时可加入硝酸铵,使其转变成易挥发的氯化铵和硝酸钠,可在灰化阶段除去。

此外还可采用提高火焰温度、化学预分离等方法来消除化学干扰。

物理干扰

物理干扰系指试样一种或多种物理性质(如粘度、密度、表面张力)改变所引起的干扰。主要来源于雾化、去溶剂及伴随固体转化为蒸气过程中物理化学现象的干扰。物理干扰可用配制与待测试样组成尽量一致的标准溶液的办法来消除,也可采用蠕动泵、标准加入法或稀释法来减小和消除物理干扰。

光谱干扰

光谱干扰是指与光谱发射和吸收有关的干扰,主要来自光源和原子化装置,包括谱线干扰和背景干扰。

(1) 谱线干扰:当光源产生的共振线附近存在有非待测元素的谱线,或试样中待测元素共振线与另一元素吸收线十分接近时,均会产生谱线干扰。可用减小狭缝,另选分析线的方法来抑制这种干扰。

(2) 背景干扰:包括分子吸收和光散射引起的干扰。分子吸收是指在原子化过程中生成的气态分子、氧化物和盐类分子等对光源共振辐射产生吸收而引起的干扰;光散射则是在原子化过程中,产生的固体微粒对光产生散射而引起的干扰。在现代原子吸收光谱仪中多采用氘灯扣背景和塞曼效应扣背景的方法来消除这种干扰。

§ 10 - 6 灵敏度、检出极限、测定条件的选择

在考虑试样中某元素能否应用原子光谱法分析时,首先要查看该元素的灵敏度和检出极限,见表 10 - 3。如果灵敏度能达到要求,则需进行测定条件的选择,最后确定测定方法的精密度和准确度。

灵敏度

根据 1975 年 IUPAC 规定,灵敏度定义为校正曲线的斜率,用 S 表示。

$$S = dA/dc \quad (10 - 13)$$

表 10 - 3 原子吸收光谱法测定部分元素的灵敏度和检出极限*

元素	波长 nm	火焰法		石墨炉		氢化物	
		特征浓度 $\mu\text{g}\cdot(\text{mL}\cdot 1\%)^{-1}$	检出极限 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	特征质量 $\text{pg}(1\%)^{-1}$	绝对检出极限 pg	特征浓度 $\mu\text{g}\cdot(\text{L}\cdot 1\%)^{-1}$	检出极限 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Ag	328.1	0.025	0.003	1	0.8		
Al	309.3	0.29	0.028	3.6	2.6		
As	193.7	0.39	0.12	5.2	6.5	0.37	0.05
Au	242.8	0.11	0.01	4.2			
Ba	553.6	0.13	0.031	6.7	4.5		
Be	234.8	0.0082	0.0036	0.15	0.02		
Bi	306.8	0.23	0.005	6.1	5.2	0.32	0.19
B	249.8	7.9		830			
Ca	422.7	0.0092	0.0037	0.8			
Cd	228.8	0.013	0.003	0.6	0.2		
Co	240.7	0.06	0.01	3			
Cr	357.9	0.05	0.005	0.7	0.5		
Cu	324.7	0.033	0.004	1.8	1.3		
Fe	248.3	0.052	0.004	1.5	1.1		
Hg	253.7	2.7		58		0.31	0.15
K	766.5	0.0083	0.0009	0.53			
Li	670.8	0.0076	0.002	1.1			
Mg	285.2	0.029	0.002	0.13			
Mn	279.5	0.02	0.002	0.6	0.6		
Mo	313.3	0.097	0.021	16	13		
Na	589.0	0.0039	0.004	0.22			
Ni	232.0	0.05	0.008	3.6	1.3		
Pb	217.0	0.073	0.013	1.5	0.6		
Pb	283.3	0.19	0.016	3.4	1.5		
Sb	217.5	0.23	0.092	9.9	5.7	0.43	0.26
Se	196.0	0.33	0.23	10.2	6.4	0.5	0.27
Si	251.7	1		21			
Sn	224.6	0.5	0.21	0.21	18	0.46	1.39
Sr	460.7	0.016	0.0047				
Ti	364.3	0.48	0.05	30	79		
V	318.4	0.34	0.11	16	13		
Zn	213.8	0.01	0.0033	0.22			

* 引自美国热电仪器公司 UNICAM 公司 SOLAAR M 系列原子吸收光谱仪数据。

它表示待测元素的浓度改变一个微小量 (dc) 时, 吸光度的变化量 (dA), 也就是校正曲线的斜率。 S 大, 则灵敏度高。

在火焰原子吸收法中也常用特征浓度来表示元素的灵敏度。所谓特征浓度系指能产生 1% 的吸收或能产生 0.0044 吸光度时待测元素的浓度。通过测定某一浓度为 c_0 的标准溶液的吸光度 A , 用下列公式可计算出相应的特征浓度 c_0 :

$$c_0 = \frac{0.0044}{A} \quad (10-14)$$

特征浓度的单位为 $\mu\text{g} \cdot (\text{mL} \cdot 1\%)^{-1}$ 。显然, 特征浓度数值越小, 灵敏度越高。

在石墨炉中常用特征质量来表征灵敏度, 所谓特征质量系指能产生 1% 的吸收或能产生 0.0044 吸光度时待测元素的质量 m_c :

$$m_c = \frac{0.0044 \text{ m}}{A} \quad (10-15)$$

特征质量的单位为 $\mu\text{g} \cdot (1\%)^{-1}$ 。

例 已知镁溶液的浓度为 $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 用空气-乙炔火焰原子吸收法测得的吸光度为 0.225, 求镁元素的特征浓度。

$$\text{解: } c_0 = \frac{0.0044 \times 0.4}{0.225} = 0.008 \mu\text{g} \cdot (\text{mL} \cdot 1\%)^{-1}$$

检出极限

检出极限系指仪器能以适当的置信度检出的待测元素的最小浓度或最小量。通常是指空白溶液吸光度信号标准偏差的 3 倍所对应的待测元素浓度或质量。

在火焰原子吸收法中, 检出极限用式 (10-16) 表征:

$$D_L = \frac{3 S_b}{S_c} \quad (10-16)$$

式中: D_L 为待测元素的检出极限, 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; S_c 为待测元素的灵敏度, 即校正曲线的斜率; 3 为置信因子; S_b 为标准偏差, 由下式求出:

$$S_b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (10-17)$$

式中 x_i 是单次测定值, \bar{x} 是 n 次测定的平均值。

在石墨炉原子吸收法中, 用绝对检出极限 m_{DL} 表示, 单位为 g 或 pg 。

$$m_{DL} = \frac{3 S_b}{S_m} \quad (10 - 18)$$

式中 S_m 为待测元素的灵敏度,即校正曲线的斜率。

求检出极限的方法是配制一系列标准溶液和接近于空白的溶液(该溶液约能产生 0.0044 的吸光值),建立工作曲线;空白溶液重复测定 10 次以上。由工作曲线算出斜率 S_b ,再和算出的标准偏差一起代入式(10 - 16)或式(10 - 18),即可求出检出极限 D_L 或 m_{DL} 。

检出极限与灵敏度的区别在于,灵敏度只考虑检测信号的大小,而检出极限考虑了仪器噪声,检出极限越低,说明仪器越稳定。因此检出极限是衡量仪器性能的一项重要的综合指标。

测定条件的选择

测定条件的选择对测定的灵敏度、稳定性、线性范围和重现性等有很大的影响。最佳测定条件应根据实际情况进行选择,主要应考虑以下几个方面。

分析线 通常选择待测元素的共振线作为分析线。但测量较高浓度时,可选用次灵敏线。例如测钠用 $\lambda = 589.0 \text{ nm}$ 作分析线,较高浓度时则用 $\lambda = 330.3 \text{ nm}$ 作分析线。As、Se 等共振线处于远紫外区(200 nm 以下),火焰对其有明显吸收,故不宜选共振线作分析线。此外,稳定性差时,也不宜选共振线做分析线,如铅的共振线是 217.0 nm,稳定性较差,若用 283.3 nm 次灵敏线作分析线,则可获得稳定结果。

空心阴极灯电流 在保证有稳定和足够的辐射光强度的情况下,尽量选用较低的灯电流,以延长空心阴极灯的寿命。

狭缝宽度 无邻近干扰线时,可选择较宽的狭缝,如测定 K、Na;若有邻近线干扰时,则选择较小的狭缝,如测定 Ca、Mg、Fe。

火焰 火焰类型和状态对原子化效率起着重要的作用。在火焰中容易原子化的元素 As、Se 等,可选用低温火焰,如空气 - 氢火焰。在火焰中较难离解的元素 Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Pb、Co、Mn 等,可选用中温火焰,如空气 - 乙炔火焰。在火焰中难于离解的元素 V、Ti、Al、Si 等,可选用氧化亚氮 - 乙炔高温火焰。一些元素 Cr、Mo、W、V、Al 等在火焰中易生成难离解的氧化物,宜用富燃火焰。另一些元素如 K、Na 等在火焰中易于电离,则宜选用贫燃火焰。火焰状态可通过调节燃气与助燃气的比例来确定。

观测高度 观测高度又称为燃烧头高度。调节燃烧头高度,使来自空心阴极灯的光束通过自由原子浓度最大的火焰区,此时灵敏度高,测量稳定性好。若不需要高灵敏度时,如测定高浓度试样溶液,可通过旋转燃烧头的角度来降低灵敏度,以便有利于测定。

§ 10 - 7 原子发射光谱法简介

基本原理和特点

原子发射光谱法是根据待测元素发射出的特征光谱而对元素组成进行分析的方法。前已述及(§ 10 - 1),当基态原子获得一定能量后,外层电子可由基态跃迁至较高能级,此时原子处于激发状态。激发态的原子是不稳定的,在返回基态过程中,多余能量便以光的形式发射出来。由于各原子内部结构不同,发射出的谱线带有特征性,故称为特征光谱。测量各元素特征光谱的波长和强度便可对元素进行定性和定量分析。

原子发射光谱法灵敏度高($10^{-3} \sim 10^{-9} \text{g}$),选择性好;可同时分析几十种元素;线性范围约 2 个数量级,但若采用电感耦合等离子体光源,则线性范围可扩大至 6~7 个数量级,可直接分析试样中高、中、低含量的组分。采用摄谱法可进行定性分析,此点优于原子吸收法。不足之处是谱线干扰较严重,对一些非金属元素还不能测定。

原子发射光谱仪

原子发射光谱分析一般都要经历试样蒸发、激发和发射,复合光分光以及谱线记录检测三个过程,因此原子发射光谱仪通常是由激发光源、摄谱仪和检测系统三部分组成。见图 10 - 15。

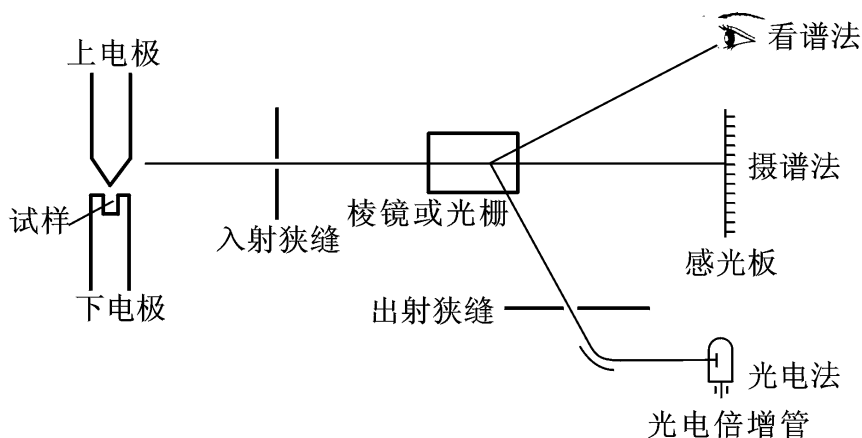


图 10 - 15 原子发射分析示意图

激发光源 激发光源的主要作用是提供试样蒸发、离解、原子化和激发所需的能量。为了获得较高灵敏度和准确度,激发光源应满足如下条件:

- (1) 能够提供足够的能量。
- (2) 光谱背景小, 稳定性好。
- (3) 结构简单, 易于维护。

常用的激发光源有直流电弧、交流电弧、火花放电及电感耦合等离子炬(ICP)等, 其中电感耦合等离子炬是目前性能最好、应用广泛的新型光源, 在此作一介绍。

电感耦合等离子炬(ICP)主要由三部分组成: 高频发生器、等离子体炬管和雾化系统。

1. 高频发生器

作用是产生高频磁场, 供给等离子体能量。高频发生器振荡频率一般为 27. 12 MHz 或 40. 68 MHz, 输出功率为 1 ~ 4 kW。感应线圈通常用铜管绕成 2 ~ 5 匝的水冷线圈。

2 ICP 炬管

炬管是 ICP 的核心部件, 其性能对 ICP 的形成、稳定以及结果的准确度都有明显的影响。ICP 炬管是一个由三层同心石英管制成的玻璃管。工作气体通常是氩气, 提供三部分需要。外层石英管中切向方向引入气体作为冷却气(也称等离子气), 作用是冷却外管壁和维持 ICP 的工作气流, 此部分气体用量最大; 中间管引入气体作为辅助气, 作用是点燃等离子体。在进样稳定后, 也可关闭该气体; 内管气体称为载气, 作用是输送试样气溶胶进入等离子体。

当高频发生器产生的振荡电流通过感应线圈时, 会在感应线圈周围产生轴向交变磁场, 磁场方向为椭圆形。此时通入的氩气还未电离, 不导电, 还不能将高频发生器提供的能量传给等离子气。这时若用火花“引燃”气体, 则气体电离产生电子, 这些电子在磁场作用下高速运动, 与氩原子碰撞, 引起氩原

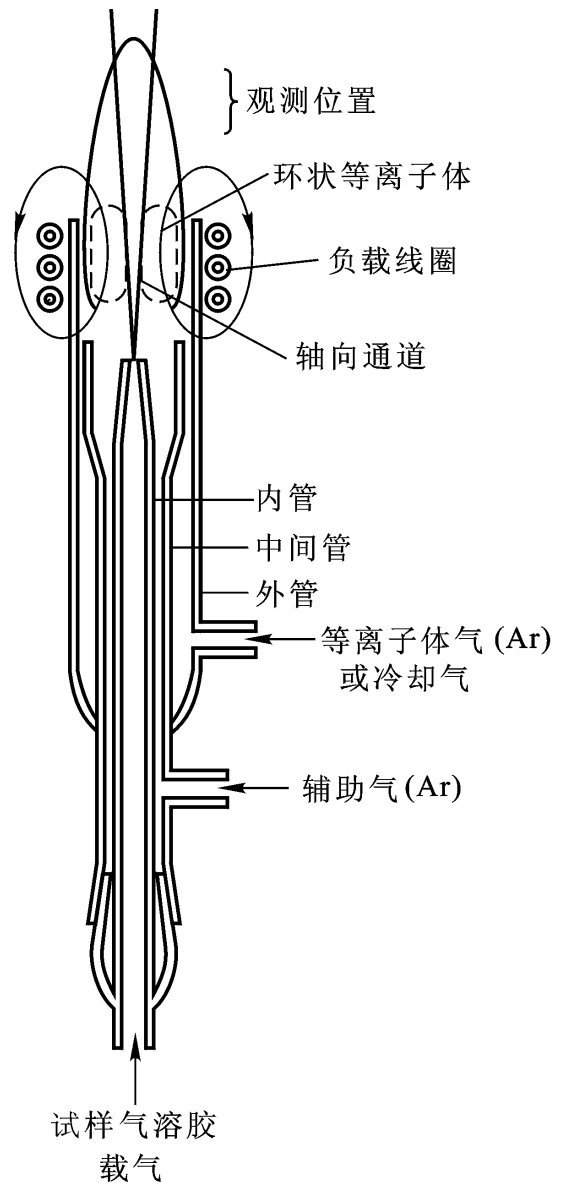


图 10 - 16 ICP 结构及形成示意图

子的电离,产生出 Ar^+ 和电子。 Ar^+ 和电子进一步与气体分子碰撞,其结果是产生出更多的离子和电子,形成等离子体。它的外观类似炬焰形状,故称为等离子炬。导电的等离子体在磁场中形成一个与负载线圈同心的环形感应区,感应区与负载线圈组成一个类似变压器的耦合器,于是高频发生器的能量便不断地被耦合给等离子体。该等离子体的温度可达到 $6\ 000 \sim 10\ 000\ \text{K}$ 。试样气溶胶在等离子体中蒸发、原子化和激发,产生发射光谱。ICP 形成过程见图 10 - 16。

3 雾化系统

作用是将试样溶液雾化成极细的雾珠,形成气溶胶,由载气送入等离子体。常用的雾化装置有气动雾化器、超声雾化器、电热气化装置等。

ICP 光源具有温度高、稳定、环状轴向通道等特点,原子在通道内停留时间长,故原子化完全,有利于难激发元素离解;它的化学干扰小,基体效应低,谱线强度大,工作曲线线性范围可达 6 至 8 个数量级,因此可同时分析试样中高、中、低含量组分。它是目前最有发展前途的新型光源。不足之处是氩气消耗量较大,运行费用较高。

摄谱仪 摄谱仪是将待测元素的发射谱线用照相方式记录下来的装置,根据分光元件不同,可分为棱镜摄谱仪和光栅摄谱仪,目前多采用后者。其分光原理和原子吸收光谱仪中分光系统类似。经色散后的谱线在感光板上聚焦、成像,最后经显影、定影,制得光谱底片。

检测器 常用检测设备有映谱仪、测微光度计和光电直读光谱仪

(1) 映谱仪:又称为光谱投影仪,用来放大光谱图,便于观察辨认谱线,进行定性和半定量分析。通常放大倍数为 20。

(2) 测微光度计:又称为黑度计,用于测量谱线底片上记录的谱线黑度,进行定量分析。试样中待测组分含量越高,谱线线条越黑,故可用黑度来表示谱线的强弱。不过应注意,谱线黑度除与光谱强度有关外,还与底片曝光时间、感光板的乳剂性质、显影液成分及显影条件等因数有关,因此测量时应控制好这些影响条件。

(3) 光电直读光谱仪:用光栅做分光元件,光电倍增管作检测器,直接测出谱线强度,这种光谱仪称为光电直读光谱仪。它是在摄谱仪的焦面上安装了若干个出射狭缝,并用光电倍增管代替感光板接受谱线辐射。因此采用这种检测设备不需用摄谱仪先拍出光谱底片,可直接测出谱线强度并直接显示读数和含量。与摄谱仪相比,光电直读光谱仪具有准确度高、工作波长范围宽和分析速度快等优点。不足之处是设备费用较贵。

定性、半定量和定量分析

定性分析 发射光谱定性分析可分为两类,一是指定元素分析,二是未知

元素全分析。

(1) 指定元素分析:如果需检测指定的几种元素,可采用与标准试样光谱图比较的方法,即将待测元素的标准试样与未知试样并列摄谱,然后在映谱仪上观察二者特征谱线重叠情况。一般地,如果待测元素有 2 ~ 3 条特征谱线与标准样品特征谱线重合,可认为试样中存在该元素。

(2) 未知元素全分析:通常采用与铁谱比较的方法。纯铁谱线很多,在 210 ~ 660 nm 范围内约有 4 000 多条谱线,且每条谱线波长均已经过精确测定,这样就使铁光谱成为一个天然的波长标尺。将各元素特征波长标在相应的位置,并注明元素的名称和谱线强度,就构成了元素的标准光谱图,见图 10 - 17。

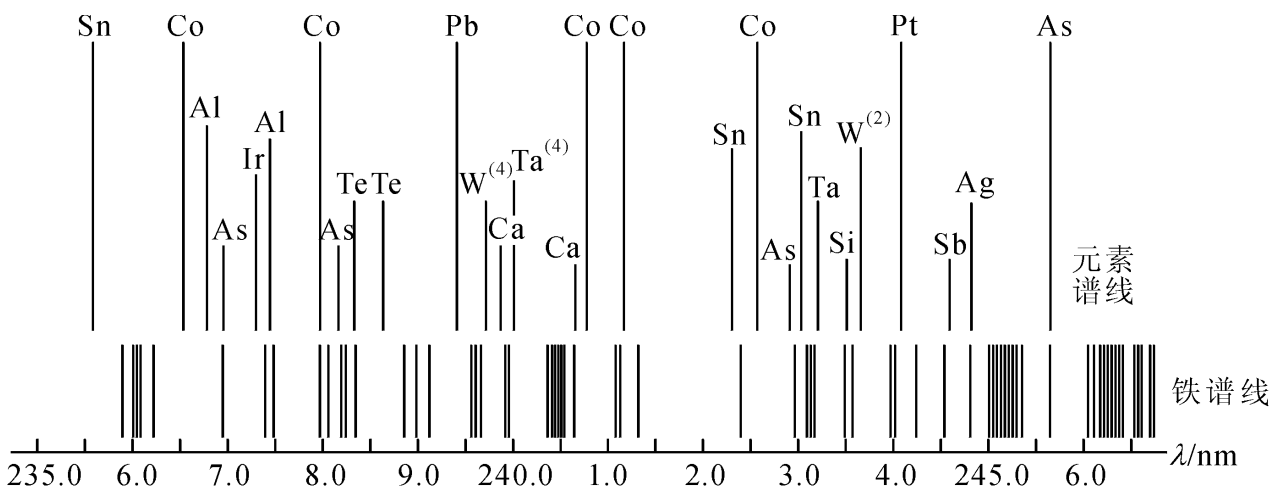


图 10 - 17 元素标准光谱图

定性分析时将被测试样和纯铁并列摄谱,然后在映谱仪上放大。将试样谱图上的铁光谱与元素标准光谱图上的铁光谱重合,进行观察比较。若待测元素有 2 ~ 3 条特征谱线与标准谱图中某元素的特征谱线重合,便可确定该元素存在。

半定量分析 采用半定量分析可对试样中元素含量作粗略估计。常用方法有谱线黑度比较法。将试样与已知不同含量的标样系列在同一感光板上并列摄谱,然后在映谱仪上观察。若试样中某元素的谱线黑度与某个标样的谱线黑度相近,则该元素含量近似等于该标样中元素的含量。

定量分析 发射光谱定量分析是根据被测元素谱线强度来确定元素含量的,二者的关系可用罗马金 - 赛伯经验公式表达:

$$I = ac^b \tag{10 - 19}$$

或
$$\lg I = b \lg c + \lg a \tag{10 - 20}$$

式中 I 是谱线强度, c 是被测元素浓度, a、b 是常数,其中 a 与试样蒸发、激发

和组成有关,称为发射系数; b 与谱线自吸 有关,称为自吸系数。常数 a 、 b 受工作条件(如激发温度、试样组成等)影响较大,且这种影响往往难于控制,因此采用测量谱线绝对强度的方法来进行定量分析有困难。1925年盖拉赫(Gelach)提出“内标法”解决了此项困难,该方法通过测定谱线相对强度来进行定量分析。

内标法 在待测元素中选一条谱线作为分析线,再在基体元素(或定量加入的其他元素)谱线中选一条谱线作为内标线,这两条谱线组成分析线对。它们的绝对强度之比 R 称为谱线的相对强度。显然,工作条件的变化对分析线和内标线的影响是一致的,因此 R 可以保持一致。

设待测元素含量为 c ,对应分析线强度为 I_1 ,由(10-19)式可得

$$I_1 = a_1 c^b$$

同样,设内标元素含量为 c_0 ,对应内标线强度为 I_0 ,则

$$I_0 = a_0 c_0^{b_0}$$

相对强度 R 为

$$R = I_1 / I_0 = a_1 c^b / a_0 c_0^{b_0} \quad (10-21)$$

当内标元素含量 c_0 和工作条件一定时, $a_1 / a_0 c_0^{b_0}$ 为常数,用 a 表示,则(10-21)式可表示为

$$R = a c^b \quad (10-22)$$

或 $\lg R = b \lg c + \lg a \quad (10-23)$

上式即为内标法定量分析的基本关系式,它表明谱线相对强度的对数与待测组分含量对数成正比。进一步地,若采用摄谱法光谱定量分析,通过推导可以证明, $\lg R$ 与分析线对的黑度差 S 成正比,即

$$S = \lg R = b \lg c + \lg a \quad (10-24)$$

在一定工作条件下, b 和 a 是常数,则通过测量分析线对的黑度差便可求得待测组分的含量。上式即为应用内标法原理进行摄谱定量分析的基本公式。

实际工作中常用三个或三个以上标准试样与待测试样在相同条件下并列

谱线自吸是指光源中心受激原子发射出来的谱线被蒸气外缘温度较低的同类原子吸收,使谱线强度降低的现象。

摄谱,根据标样数据绘制 $S - \lg c$ 工作曲线,再由待测试样 S_x 值,从曲线上查得被测组分含量 c_x 。该方法也称为三标准试样法,如图 10 - 18。

若用光电直读光谱仪,定量分析可采用标准曲线法,其原理和方法与原子吸收光谱分析类似,在此不再重述。

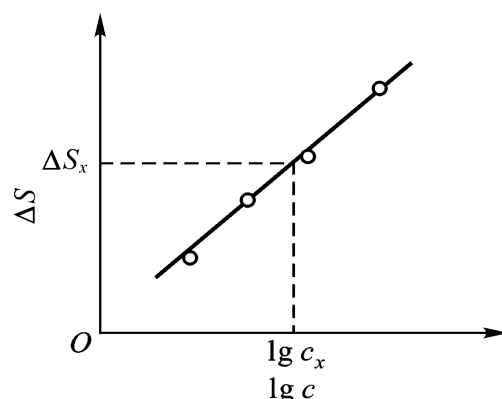


图 10 - 18 摄谱法定量分析原理

思 考 题

1. 何谓原子吸收光谱法?它具有什么特点?
2. 何谓共振发射线?何谓共振吸收线?在原子吸收分光光度计上哪一部分产生共振发射线?哪一部分产生共振吸收线?
3. 在原子吸收光谱法中为什么常常选择共振线作分析线?
4. 何谓积分吸收?何谓峰值吸收系数?为什么原子吸收光谱法常采用峰值吸收而不应用积分吸收?
5. 原子吸收分光光度计主要由哪几部分组成?每部分的作用是什么?
6. 在原子吸收分光光度计中为什么要采用锐线光源?为什么常用空心阴极灯作光源?
7. 可见光分光光度计的分光系统放在吸收池前面,而原子吸收分光光度计的分光系统放在原子化系统(也是吸收系统)的后面,为什么?
8. 火焰原子吸收光谱法中的干扰有哪些?简述抑制各种干扰的方法?
9. 在火焰原子吸收光谱法中为什么要调节灯电流、燃气与助燃气的比例、燃烧器高度、测定波长、通带等仪器工作条件?
10. 何谓 ICP 光源,它有哪些特点和良好的分析性能?
11. 原子发射定性分析中,何谓铁谱比较法?
12. 光电直读光谱仪和摄谱仪进行组分定量分析有何区别?
13. 何谓内标法?

习 题

1. 用标准加入法测定一无机试样溶液中镉的浓度。各试液在加入镉标准溶液后,用水稀释至 50 mL,测得其吸光度如下表所示。求镉的浓度。

序号	试液的体积/ mL	加入镉标准溶液 (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 的体积/ mL	吸 光 度
1	20	0	0.042
2	20	1	0.080
3	20	2	0.116
4	20	4	0.190

答:0.58 mg/L

2. 用原子吸收光谱法测定自来水中镁的含量(用 mg/L 表示)。取一系列镁标准溶液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)及自来水水样于 50 mL 容量瓶中,分别加入 5% 铈盐溶液 2 mL 后,用蒸馏水稀释至刻度。然后与蒸馏水交替喷雾测定其吸光度,其数据如下表所示。计算自来水中镁的含量。

编 号	1	2	3	4	5	6	7
镁标准溶液的体积/ mL	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	自来水水样 20 mL
吸光度	0.043	0.092	0.140	0.187	0.234	0.286	0.135

答:0.095 mg/L

3. 某原子吸收分光光度计倒线色散率为 1 nm/mm,狭缝宽度分别为 0.1 mm、0.2 mm、1.0 mm,问对应的通带分别是多少?

答:0.1 nm,0.2 nm,1 nm

4. 当试样量很少而又必须进行多元素分析时,应选用下列哪种方法,并说明理由。

- (1) 单道 ICP - AES;
- (2) 原子吸收光谱法;
- (3) 摄谱法原子发射光谱法。

气相色谱分析法 (Gas Chromatography, GC)

(附:高效液相色谱分析法)

- § 11 - 1 概述
- § 11 - 2 固定相
- § 11 - 3 气相色谱分析理论基础
- § 11 - 4 气相色谱分离操作条件的选择
- § 11 - 5 毛细管柱气相色谱法简介
- § 11 - 6 气相色谱检测器
- § 11 - 7 气相色谱定性鉴定方法
- § 11 - 8 气相色谱定量测定方法
- § 11 - 9 高效液相色谱分析法简介

§ 11 - 1 概述

色谱法简介

色谱法又名色层法、层析法,是一种用以分离、分析多组分混合物质的极有效的物理及物理化学分析方法。

色谱法是俄国植物学家茨维特于 1906 年首先系统地提出来的。他在研究植物叶色素成分时,使用了一根竖直的玻璃管,管内充填碳酸钙,然后将植物叶的石油醚浸取液由柱的顶端加入,并继续用纯石油醚淋洗。植物叶中不同色素在柱内得到分离而形成不同颜色的谱带,茨维特称这种分离方法为“色谱法”。随着色谱技术的发展,色谱对象已不再限于有色物质,但色谱一词却沿用下来。色谱法应用于分析化学中,并与适当的检测手段相结合时,就构成了色谱分析法。通常所说的色谱法即指色谱分析法。

色谱法中,将上述起分离作用的柱称为色谱柱,固定在柱内的填充物(如 CaCO_3)称为固定相,沿着柱流动的流体(如石油醚)称为流动相。

用液体作为流动相的色谱法称为液相色谱,用气体作为流动相的称为气相色谱。又因为固定相可以是固体或载附在惰性固体物质(担体)上的液体(固定液),所以按所使用的固定相和流动相的不同,色谱法可以分为下面几类:

气固色谱:流动相为气体,固定相为固体吸附剂。

气相色谱 气液色谱:流动相为气体,固定相为液体(涂在担体上或毛细管壁上)。

液固色谱:流动相为液体,固定相为固体吸附剂。

液相色谱 液液色谱:流动相为液体,固定相为液体(涂在担体上)。

本章着重讨论气相色谱,对高效液相色谱也作适当的介绍(见 § 11 - 9)。

气相色谱法的特点

气相色谱法具有高效、快速、灵敏和应用范围广等特点。

(1) 分离效能高:表现在它能分离、分析很复杂的混合物(如石油馏分中的几十个、上百个组分),或性质极近似的物质(如同系物、异构体等),这是这种分离分析方法突出的优点。

(2) 灵敏度高:利用高灵敏度的检测器,可以检测出 $10^{-11} \sim 10^{-13} \text{g}$ 的物质。在环境监测中可直接用来分析痕量组分。

(3) 快速:一般在几分钟或几十分钟内,可完成一个组成较复杂或很复杂的

试样分析。

(4) 应用范围广:分析对象可以是在柱温条件下能汽化的有机或无机的试样。

因此,气相色谱法已成为石油、化学、化工、生化、医药、农业、环境保护等生产及科研部门中不可缺少的有力的分析手段。

气相色谱法不足之处在于:不适用于沸点高于 450 的难挥发物质和热不稳定物质的分析。

近年来,色谱 - 质谱、色谱 - 红外光谱的联用,使气相色谱的强分离能力和质谱、红外光谱的强定性能力得到完美的结合,为气相色谱分析的应用开辟了新的途径。

将高聚物热降解为易挥发的小分子后再进行色谱分析的裂解气相色谱,以及利用适当的化学反应,将难挥发试样转化为易挥发物后,再进行气相色谱分析的反应气相色谱等,进一步扩大了气相色谱分析的应用范围。

气相色谱分析流程

气相色谱分析都是在气相色谱仪上进行的。一般气相色谱仪的主要部件和分析流程如图 11 - 1 所示。

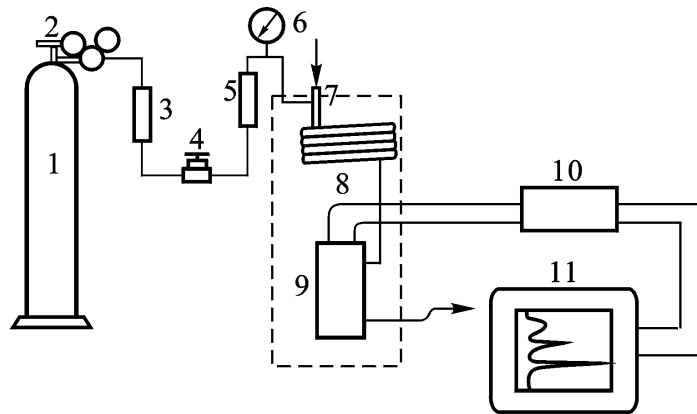


图 11 - 1 气相色谱分析流程示意图

- 1—载气钢瓶 2—减压阀 3—净化干燥管 4—针形阀 5—流量计 6—压力表
7—进样器和汽化室 8—色谱柱 9—检测器 10—放大器 11—记录仪

气相色谱的流动相,称为载气。它是一类不与试样和固定相作用,专用来载送试样的惰性气体。常用的载气有 H_2 、 N_2 ,也有用 He 、 Ar 等。

载气由高压钢瓶 1 供给,经减压阀 2 减压后,通过净化干燥管 3 干燥、净化。用气流调节阀(针形阀)4 调节并控制载气流速至所需值(由流量计 5 及压力表 6 显示柱前流量及压力),而到达汽化室 7。试样用注射器(气体试样也可

用六通阀)由进样口注入,在气化室经瞬间汽化,被载气带入色谱柱 8 中进行分离。分离后的各个组分随载气先后进入检测器 9。检测器将组分及其浓度随时间的变化量转变为易测量的电信号(电压或电流)。必要时将信号放大,再驱动自动记录仪 11 记录下信号随时间的变化量,从而获得一组峰形曲线。一般情况下每个色谱峰代表试样中的一个组分。

由图 11 - 1 可见,一般的气相色谱仪由五个部分组成:

- (1) 载气系统(包括气源、气体净化、气体流速的控制和测量);
- (2) 进样系统(包括进样器、汽化室);
- (3) 色谱柱;
- (4) 检测器;
- (5) 记录系统(包括放大器,记录仪,有的还带有数据处理装置)。

其中色谱柱和检测器是色谱分析仪的关键部件。混合物能否分离决定于色谱柱,分离后的组分能否灵敏准确检测出来,取决于检测器。以后将分别予以讨论。

气固色谱和气液色谱

气相色谱分离是在色谱柱内完成的。色谱柱主要有两种,一种是内装固定相的填充柱,另一种是内壁涂固定液的毛细管柱。后者因阻力小,可做得很长(20 ~ 100 m),因而柱的分离能力强,分析速度快,近年来发展很快,应用逐渐广泛。本章主要讨论基础的填充柱。关于毛细管柱的简单介绍见 § 11 - 5。

气固色谱的固定相是多孔性的固体吸附剂。气固色谱分离是基于固体吸附剂对试样中各组分的吸附能力的不同。

气液色谱的固定相是由担体(用来支持固定液的、惰性的多孔性固体物质)表面涂固定液(高沸点的有机物)所组成。气液色谱的分离主要是基于固定液对试样中各组分的溶解度的不同。

试样气体由载气携带进入色谱柱,与固定相接触时,很快被固定相溶解或吸附。随着载气的不断通入,被溶解或吸附的组分又从固定相中挥发或脱附下来,挥发或脱附下来的组分随着载气向前移动时,又再次被固定相溶解或吸附。随着载气的流动,溶解、挥发,或吸附、脱附过程的反复进行。显然,由于组分性质的差异,固定相对它们的溶解或吸附的能力将不同。易被溶解或吸附的组分,挥发或脱附较难,随载气移动的速度慢,在柱内停留的时间长;反之,不易被溶解或吸附的组分随载气移动的速度快,在柱内停留的时间短,所以,经过一定的时间间隔(一定柱长)后性质不同的组分便彼此分离。

组分在固定相和流动相间发生的吸附、脱附,或溶解、挥发的过程叫做分配过程。在一定温度下,组分在两相间分配达到平衡时的浓度比,称为分配系数

(partition coefficient), 用 K 表示, 即

$$K = \frac{\text{组分在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中的浓度}} \quad (11 - 1)$$

在一定温度下, 各物质在两相间的分配系数不相同。显然分配系数小的组分, 每次分配在气相中的浓度较大, 随载气前移速度快, 在柱内停留时间短; 分配系数大的组分, 每次分配在气相中的浓度较小, 随载气前移的速度慢, 在柱内停留时间长; 因此经过足够多次的分配以后, 各组分便彼此分离。

综上所述, 气固色谱和气液色谱是利用不同物质在流动相和固定相两相间分配系数的不同, 当两相作相对运动时, 试样中各组分就在两相中经过反复多次的分配, 从而使原来分配系数仅有微小差异的各组分能够彼此分离。

为使试样各组分分离, 要求使各组分在流动相和固定相两相间具有不同的分配系数。在一定温度下, 分配系数只与固定相和组分的性质有关。当试样一定时, 组分的分配系数主要取决于固定相的性质。若各组分在固定相和流动相间的分配系数相同, 则它们在柱内的保留时间相同, 色谱峰将重叠; 反之, 各组分分配系数差别愈大, 它们在柱内的保留时间相差愈大, 色谱峰间距就愈大, 各组分分离的可能性也愈大。

由上述可知, 分配系数表征了色谱平衡过程。在实际工作中又常用另一个参数——分配比(partition ratio)来表征平衡过程。分配比亦称容量因子(capacity factor)或容量比(capacity ratio), 以 k 表示之。 k 是指在一定温度、压力下组分在两相间达到分配平衡时, 它在两相间的质量比。如以 m_s 表示组分分配在固定相中的质量, 以 m_M 表示组分分配在流动相中的质量, 则组分分配在两相间的分配比 k 为

$$k = \frac{m_s}{m_M} \quad (11 - 2)$$

对于一定的色谱体系, 组分的分离最终决定于组分在两相中的质量, 而不是平衡浓度, 因此分配比更能表征分配达到平衡时的分离情况。

分配系数与分配比的关系为

$$K = \frac{C_s}{C_M} = \frac{m_s / V_s}{m_M / V_M} = k \frac{V_M}{V_s} = k \quad (11 - 3)$$

V_M 为色谱柱中流动相的体积, 即柱内固定相间的空隙体积; V_s 为色谱柱中固定相的体积。对于不同类型的色谱分析 V_s 有不同的内容, 在气液色谱中它为固定液体积; 在气固色谱中则为吸附剂表面容量。 V_M 与 V_s 之比称为相比(phase ratio), 以 β 表示之。各种不同柱型和结构的色谱柱, β 值不同, 例如填

充柱的 值为 6 ~ 35,毛细管柱的为 50 ~ 1 500。

§ 11 - 2 固定相

气固色谱固定相

气固色谱一般用表面具有一定活性的吸附剂作固定相(stationary phase)。常用的有非极性的活性炭、极性的 Al_2O_3 、氢键型的硅胶,后来又发展了分子筛、高分子多孔微球(GDX系列的固定相)、石墨化炭黑、碳多孔小球(TDX)等,它们对各种气体的吸附能力强弱不同,可以根据试样选择合适的吸附剂。常用的吸附剂见表11 - 1。

表 11 - 1 气固色谱常用的几种吸附剂及其性能

吸附剂	化学组成	最高使用温度	性质	分析对象	使用前活化处理方法	备注
活性炭	C	<200	非极性	惰性气体(-196), N_2 、 CO_2 、 CH_4 等永久性气体,以及烃类气体和 N_2O (常温下)	粉碎过筛,用苯浸泡几次,以除去其中的硫磺、焦油等杂质,然后在 380 下通入过热水蒸气,吹至乳白色物质消失为止,装在磨口瓶内保存待用。装柱前在 160 烘烤 2 h 即可使用	购买商品色谱专用活性炭,可不用水蒸气处理
硅胶	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	<400	氢键型	一般气体, $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷烃, N_2O 、 SO_2 、 H_2S 、 COS 、 SF_6 、 CF_2Cl_2 等气体(常温下)	粉碎过筛后,用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 浸泡 1 ~ 2 h,然后用蒸馏水洗到没有氯离子为止。在 180 的烘箱中烘 6 ~ 8 h,装好待用,装柱后于使用前在 200 下通载气活化 2 h	购买的色谱专用硅胶,只需在 200 下活化处理
氧化铝	Al_2O_3	<400	极性	氢同位素及异构体(-196), $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷烯烃(常温)	粉碎过筛后,根据分析对象的性质净化。并在较高的温度下活化处理。一般在 600 的马福炉内烘 4 h 活化	

续表

吸附剂	化学组成	最高使用温度	性 质	分析对象	使用前活化处理方法	备 注
分子筛 A 型 X 型	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	< 400	具有强极性表面	惰性气体(干冰的温度下), H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 等一般永久性气体及 NO 、 N_2O 等	粉碎过筛后,用前在 550 ~ 600 烘 2 h, 或在 350 下真空活化 2 h	
GDX —101 —201 —301 —401 —501 —601	高分子多孔微球	< 200	随聚合时原料不同,极性有所变化	气相和液相中水的分析, CO 、 CO_2 、 CH_4 、 $\text{C}_2^=$ 、 $\text{C}_3^=$ 、 C_3^0 、低级醇等, 以及 H_2S 、 SO_2 、 NH_3 、 NO_2 等	170 ~ 180 下烘去微量水分后,在 H_2 或 N_2 气流中处理 10 ~ 20 h	

气固色谱分析是气相色谱分析中发展较早的一种。但吸附剂种类有限。另一方面吸附剂的性能与其制备、活化条件有很大关系,因此不同厂家,甚至同一厂家不同批号的吸附剂,其分离性能常常不同。而且在气固色谱分析时,进样量稍多,色谱峰就拖尾,造成色谱分析的困难,因而气固色谱的应用受到限制。不过气固色谱对于气态烃类及永久性气体的分离能获得较好的效果。

高分子多孔微球是一种应用日益广泛的气固色谱固定相,特别适用于有机物中痕量水分的测定,水分子先出峰,峰形对称。国产商品牌号为 GDX,国外商品牌号为 Porapak。

气液色谱固定相

气液色谱是用一种惰性固体微粒作支持剂,称为担体或载体。在其表面涂一种高沸点的物质,在色谱分离操作温度下它是液体,这种液体在色谱分析过程中是不动的,称为固定液。气液色谱分离主要依靠固定液的作用。涂渍了固定液的担体为固定相,装填于柱中构成色谱柱。气液色谱发展极为迅速,应用的固定液种类十分繁多,而且还在不断发展中,使色谱分析应用范围不断扩大。本章主要讨论气液色谱分析。

担体 它应是一种化学惰性的、多孔性的固体微粒,能提供较大的惰性表面,使固定液以液膜状态均匀地分布在其表面。对担体一般提出如下的要求:

(1) 表面积大,孔径分布均匀。

(2) 化学惰性好,其表面没有吸附性或吸附性很弱,与被分离组分不起任何化学反应。

(3) 热稳定性好,有一定的机械强度,不易破碎。

(4) 颗粒均匀,大小适度,常用 60~80 目、80~100 目。

要获得完全满足上述要求的担体是困难的,只能在实践中选择性能较好的使用。

常用担体有硅藻土型和非硅藻土型两类。硅藻土型担体应用较早,目前应用也较广泛。它又可分为红色担体和白色担体两类,都是由天然硅藻土煅烧而成,所不同的是白色担体在煅烧前于硅藻土原料中加入少量助熔剂,如碳酸钠。

红色担体(如 6201 红色担体、201 红色担体等)表面孔穴密集,孔径较小,表面积较大,机械强度较好,对于非极性或弱极性试样分离效率较高。但表面有吸附中心,涂极性固定液时分布不易均匀,因而对极性试样分离效果较差。

白色担体(如 101 白色担体、102 白色担体等)表面孔径较大,表面积较小,质地较疏松,机械强度差,但表面吸附中心显著减少,吸附性小,适于分离极性试样。

由于担体表面往往有吸附中心,会使固定液涂布不均匀,分离极性组分时吸附这些组分,而使色谱峰拖尾,影响分离。因此分析极性试样用的担体应加以处理,以除去其表面的吸附中心,使之“钝化”。处理方法有酸洗、碱洗、硅烷化处理、釉化处理等。

非硅藻土型担体如氟担体,适用于强极性、腐蚀性气体的分析;玻璃微球担体适用于高沸点物质的分析;高分子多孔微球既可用于气固色谱中作吸附剂,又可用于气液色谱中作担体。

常用的担体及其性能和用途参见表 11 - 2。

表 11 - 2 常用的气液色谱担体

担体名称		国内生产厂	特点	用途	国外相应商品名称
红色 硅藻土 担体	6201 担体	大连红光化工厂	具有一般红色担体特点 性能介乎红色担体 和白色担体之间	分析非极性、弱 极性物质 分析中等极性 物质	C - 22 保温砖 Chromosorb P Gas Chrom R Chazasorb
	201 担体	上海试剂厂			
	釉化担体	大连红光化工厂			
	301 担体	上海试剂厂			
白色 硅藻土 担体	101 白色担体	上海试剂厂	一般白色担体 经硅烷化处理	宜于配合极性 固定液,分析极 性或碱性物质 分析高沸点、氢 键型物质	Celite 545 Gas Chrom (A、C L、 P、Q、S、Z) Chromosorb (A、G、 W) Anakrom (V、P)
	102 白色担体				
	101 硅烷化白 色担体				
	102 硅烷化白 色担体				

续表

担体名称		国内生产厂	特 点	用 途	国外相应商品名称
非硅 藻土类	玻璃微球 硅烷化玻璃微 球 氟担体	上海试剂厂	比表面积较小 ($0.02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 经硅烷化处理 比表面积大 ($10.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	分析高沸点和易分 解物质, 固定液含量 < 1% 分析强极性物质、腐 蚀性气体	Teflon - 6 (聚四氟 乙烯) Daiflon (聚三氟乙 烯)
	高分子多 孔微球	见表 11 - 1			

固定液及其选择 在气液色谱分析中, 固定液起分离作用。对于固定液一般提出如下要求:

- (1) 对试样中各组分有适当的溶解能力;
- (2) 选择性好, 对各分离组分分配系数的差值要适当;
- (3) 沸点高, 挥发性小, 热稳定性好;
- (4) 化学稳定性好, 不与被分离物质发生不可逆的化学反应。

固定液一般是高沸点的有机化合物, 各有其特定的最高使用温度, 而实际使用温度应比它更低些。能满足上述要求的固定液种类很多, 表 11 - 3 中介绍的十余种, 只是其中的一小部分。在实际应用中如何根据试样的性质, 选用合适的固定液, 是一个需要很好考虑的问题。为了便于讨论固定液的选择, 先对固定液的极性进行讨论。

固定液的极性以前用相对极性来表示, 并规定, 二氧二丙腈相对极性为 100, 角鲨烷的相对极性为零, 以它们作为标准, 其他各种固定液的相对极性在 0 至 100 之间。又把 0 ~ 100 分成五级, 每 20 为一级。用“+”号表示。例如表 11 - 3 中的, 二氧二丙腈为“+5”, 是强极性固定液; 邻苯二甲酸二壬酯为“+2”, 是弱极性固定液; 阿皮松 L 为“-”, 是非极性固定液等等。

上面所谓的极性强弱, 代表了物质分子间相互作用力的大小, 而物质分子间的作用力是相当复杂的。已知极性分子间存在着静电力(偶极定向力); 极性分子和非极性分子间存在着诱导力; 非极性分子间存在着色散力; 此外能形成氢键的分子间还存在着氢键力。因而仅用相对极性这个单一的数据来评价固定液是不够的。于是后来又提出用麦氏常数来说明固定液的极性。每种固定液的麦氏常数有五个, 代表各种作用力, 分别以 x 、 y 、 z 、 u 、 s 表示, 见表 11 - 3。用五个数值的总和, 即用各种相互作用力的总和来说明一种固定液的极性。例如角鲨烷五个常数的总和为零, 表示角鲨烷是标准非极性固定液; 邻苯二甲酸二壬酯为 801 是弱极性固定液; 二氧二丙腈为 4427, 是强极性固定液。麦氏常数愈大, 表示分子间作用力愈大, 固定液极性愈强。用五个麦氏

常数表示固定液极性的强弱,当然比用单一的相对极性数值表示更为全面、更为合理。

当了解了各种固定液的相对极性或麦氏常数后,根据试样的性质,就可以参照“相似相溶”原则选择适当固定液。固定液的选择大致可分为以下五种情况。

(1) 分离非极性组分,一般选用非极性固定液。这时试样中各组分按沸点次序流出色谱柱,例如用角鲨烷作固定液分离甲烷(沸点 - 161.5)、乙烷(沸点 - 88.6),丙烷(沸点 - 47)时。沸点较低的甲烷先出峰,沸点较高的丙烷则最后出峰。

(2) 分离极性组分,选用极性固定液。各组分按极性大小顺序流出色谱柱,极性小的先出峰。如用极性固定液聚乙二醇 - 600 分析乙醛、丙烯醛混合物时,由于乙醛的极性较丙烯醛小,所以乙醛较丙烯醛先出峰。

(3) 分离非极性和极性的(或易被极化的)混合物,一般选用极性固定液。此时,非极性组分先出峰,极性的(或易被极化的)组分后出峰。例如苯和环己烷的沸点相差不到 1,用非极性固定液很难使之分离,但若用中等极性的邻苯二甲酸二壬酯作固定液,苯的保留时间是环己烷的 1.5 倍;若选用强极性的, - 氧二丙腈作固定液,苯的保留时间是环己烷的 6.3 倍,很容易分离。

(4) 对于能形成氢键的组分,如醇、胺和水等的分离,一般选择极性的或氢键型的固定液。这时试样中各组分根据与固定液形成氢键能力的大小先后流出。不易形成氢键的先流出,最易形成氢键的最后流出。

(5) 对于复杂的难分离的组分,常采用特殊的固定液或两种甚至两种以上的固定液,配成混合固定液。例如苯系物的分离,苯系物指苯、甲苯、乙苯、二甲苯(包括对 -、间 -、邻 - 异构体)乃至异丙苯、三甲苯等,使用有机皂土固定液,能使间位和对位的二甲苯分开,但不能使乙苯和对二甲苯分开。若使用有机皂土配入适当量邻苯二甲酸二壬酯的混合固定液,即能将各组分分开。

至于固定液用量,应以能均匀覆盖担体表面形成薄的液膜为宜。各种担体表面积大小不同,固定液配比(固定液与担体的质量比)也不同。一般在 5% ~ 25% 之间。低的固定液配比,柱效能高,分析速度快,但允许的进样量低。

§ 11 - 3 气相色谱分析理论基础

气相色谱流出曲线及有关术语

在气相色谱分析中将以组分浓度(或质量)为纵坐标,流出时间为横坐标,绘得的组分及其浓度(或质量)随时间变化的曲线称为色谱图,也称色谱流出曲线。在一定的进样量范围内,色谱流出曲线遵循正态分布,它是色谱定性、定量和评价色谱分离情况的基本依据。

下面以一个组分的流出曲线为例说明有关术语。

基线(base line) 只有载气通过检测器时响应信号的记录即为基线。在实验条件稳定时,基线是一条直线。如图 11 - 2 中 Ot 所示。

保留值(retention value) 它表示试样中各组分在色谱柱内停留时间的数值。通常用时间或相应的载气体积来表示。

(1) 用时间表示的保留值:

保留时间(retention time, t_R):指待测组分从进样到柱后出现浓度最大值时所需的时间,如图 11 - 2 中 OB 所示。

死时间(dead time, t_M):指不与固定相作用的气体(如空气、甲烷)的保留时间,如图 11 - 2 中 OA 所示。

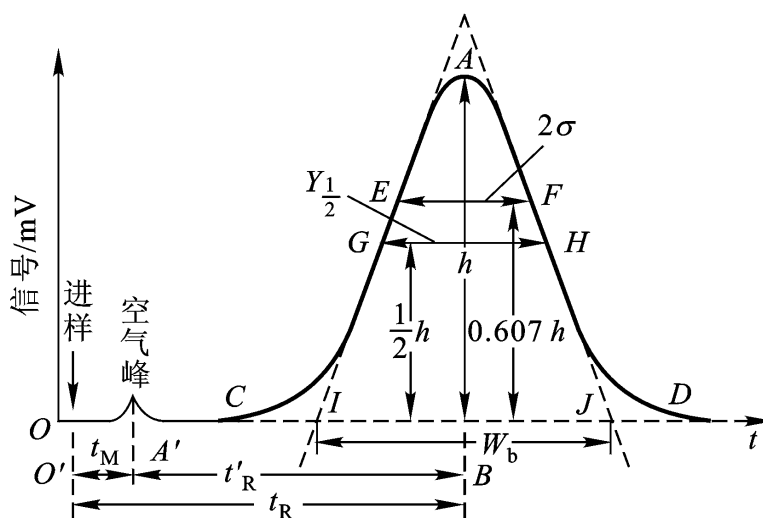


图 11 - 2 色谱流出曲线图

调整保留时间(adjusted retention time, t'_R):指扣除了死时间的保留时间,如图 11 - 2 中 $A B$ 所示,即

表 11 - 3 气相色谱常用固定液

固定液	英文名称	分子式或结构式	最高使用温度	常用溶剂	相对极性	分析对象 (供参考)	麦氏常数 ^{***}
1. 异三十烷(角鲨烷)	Squalane	2,6,10,15,19,23 - 六甲基二十四烷	140	乙醚	0	是标准非极性固定液,分离烃类及非极性化合物	x = 0, y = 0, z = 0, u = 0, s = 0
2. 阿皮松 M 阿皮松 L 阿皮松 N	Apiezon M Apiezon L Apiezon N	高分子量饱和烃混合物	240 ~ 300	苯、氯仿	-	各类高沸点有机化合物	M - 型: x = 31, y = 22, z = 15, u = 30, s = 40 L - 型: x = 32, y = 22, z = 15, u = 32, s = 42 N - 型: x = 38, y = 40, z = 28, u = 52, s = 58
3. 硅油 I	silicon oil (OV - 101)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{Me} & & \text{Me} & & \text{Me} & \\ & & & & & & \\ \text{Me} & - \text{Si} & - \text{O} & - \text{Si} & - \text{O} & - \text{Si} & - \text{Me} \\ & & & & & & \\ & \text{Me} & & \text{Me} & & \text{n Me} & \end{array}$	200	丙酮、氯仿	-	非极性和弱极性 各类有机化合物	OV - 101: x = 17, y = 57, z = 45, u = 67, s = 43
4. 硅酮弹性体	silicone elastomer	同上, n > 400	300	氯仿 + 丁醇 (1:1)	+	各类高沸点弱极性有机化合物,如多核芳香族化合物,高级脂肪酸及酯、酚等	SE - 30: x = 15, y = 53, z = 44, u = 64, s = 41 E - 301: x = 15, y = 56, z = 44, u = 66, s = 40
5. 二甲基硅橡胶	dimethyl silicon (SE - 30, E - 301)						
6. 邻苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate (DBP)	$\begin{array}{c} \text{COOC}_4\text{H}_9 \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$	100	甲醇、乙醚	+2	烃、醇、醛、酮、酯、酸、各类有机化合物	x = 130, y = 253, z = 218, u = 357, s = 227 ^{**}
7. 邻苯二甲酸二壬酯	dinonyl phthate (DNP)	$\begin{array}{c} \text{COOC}_9\text{H}_{19} \\ \text{COOC}_9\text{H}_{19} \end{array}$	130	乙醚、甲醇	+2	同上	x = 81, y = 183, z = 147, u = 231, s = 159

固定液	英文名称	分子式或结构式	最高使用温度	常用溶剂	相对极性	分析对象 (供参考)	麦氏常数***
8. 磷酸邻三甲苯酯	tricresyl phosphate (TCP)	$(C_6H_4CH_3O)_3PO$	100	甲醇	+ 3	烃类、芳烃和酯类异构体, 卤化物	$x = 176, y = 321, z = 250, u = 374, s = 299$
9. 有机皂土 - 34	Bentone - 34	$C_{18}H_{37}$ N(CH ₃) ₂ - 皂土 $C_{18}H_{37}$	200	甲苯	+ 4	芳烃、二甲苯异构体分析有高选择性	
10. 二丙腈	二丙腈 - Oxydipropionitrile (ODPN)	$(CH_2)_2CN$ O $(CH_2)_2CN$	100	甲醇、丙酮	+ 5	低级含氧化合物(如醇), 伯胺, 仲胺, 不饱和烃, 环烷烃, 芳烃等极性化合物	$x = 588, y = 848, z = 814, u = 1258, s = 919^{**}$
11. 聚乙二醇* (相对分子量从 200 到 2 万)	polyethylene glycol (PEG 或 Carbowax)	$HO(CH_2CH_2O)_nH$ PEG _{6000, 20M} 为聚环氧乙烷 $(-CH_2CH_2-O-)_n$	80 ~ 200	乙醇、氯仿、丙酮	氢键型	醇、醛、酮、脂肪酸、酯及含氮官能团等极性化合物, 对芳烃和非芳烃的分离有选择性	20 M: $x = 322, y = 536, z = 368, u = 572, s = 510$
12. 三乙醇胺	triethanolamine	$N(-CH_2-CH_2-OH)_3$	160	氯仿 + 丁醇 (1:1)	氢键型	分析低级胺类、醇类、吡啶及其衍生物	

* 聚乙二醇的平均相对分子量有 200、300、1 500、6 000、2 万等, 相对分子量愈低, 极性愈强。 ** 来自不同文献的麦氏常数。

*** 参阅中国科学院化学所色谱组编著. 气相色谱手册. 北京: 科学出版社, 1977. 101

$$t_R = t_R - t_M \quad (11 - 4)$$

固定相一定,在确定的实验条件下,任何物质都有一定的保留时间,它是色谱定性的基本参数。

(2) 用体积表示的保留值:

保留体积 (retention volume, V_R):指从进样到柱后出现待测组分浓度最大值时所通过的载气体积。它与保留时间的关系为

$$V_R = t_R \cdot F_0 \quad (11 - 5)$$

式中 F_0 为色谱柱出口处载气流速,以 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 计。

死体积 (dead volume, V_M):指色谱柱内除了填充物固定相以外的空隙体积、色谱仪中管路和接头间的空间、进样系统及检测器的空间的总和。它和死时间的关系为

$$V_M = t_M \cdot F_0 \quad (11 - 6)$$

调整保留体积 (adjusted retention volume, V_R):指扣除死体积后的保留体积。

$$V_R = V_R - V_M \quad (11 - 7)$$

或
$$V_R = t_R \cdot F_0 \quad (11 - 8)$$

(3) 相对保留值 (relative retention value, r_{21}):指组分 2 与另一组分 1 调整保留值之比,是一个量纲为一的量。

$$r_{21} = t_{R2} / t_{R1} = V_{R2} / V_{R1} \quad (11 - 9)$$

相对保留值只与柱温及固定相性质有关,与其他色谱操作条件无关,它表示色谱柱对这两种组分的选择性。

区域宽度 (peak width) 即色谱峰宽度。习惯上常用以下三个量之一表示。

(1) 标准偏差 (standard deviation, σ):即流出曲线上二拐点间距离之半,亦即 0.607 倍峰高处色谱峰宽度的一半,即图 11 - 2 中 EF 的一半。

峰高 h 是峰顶到基线的距离。 h 、 σ 是描述色谱流出曲线形状的两个重要参数。

(2) 半峰宽 (peak width at half height, $Y_{1/2}$):峰高一半处色谱峰的宽度。如图 11 - 2 中的 GH。半峰宽和标准偏差的关系是

$$Y_{1/2} = 2 \sigma \sqrt{2 \ln 2} = 2.354 \sigma \quad (11 - 10)$$

由于半峰宽容易测量,使用方便,所以一般多用它表示区域宽度。

(3) 峰基宽度 (peak width at peak base, W_b): 即通过流出曲线的拐点所作的切线在基线上的截距, 如图 11 - 2 中 IJ 所示。峰基宽度与标准偏差的关系是

$$W_b = 4 \quad (11 - 11)$$

色谱柱效能

色谱柱的分离效能常根据一对难分离组分的分离情况来判断。如 A、B 系难分离的物质对, 它们的色谱图可能有图 11 - 3 所示的三种情况: 图(a)中 A、B 二组分未分离, 色谱峰完全重叠; (b)中 A、B 二组分的色谱峰间有一定距离, 但峰形很宽, 二峰严重重叠, 分离不完全; (c)中二峰间有一定距离, 而且峰形较窄, 分离完全。可见要使两组分分离, 两峰间必须有足够的距离, 而且要求峰形较窄。

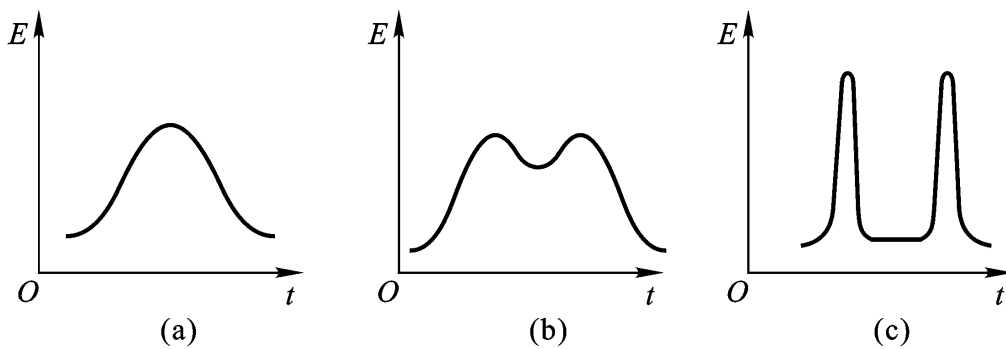


图 11 - 3 色谱分离的三种情况

塔板理论——柱效能指标 在色谱分离技术发展的初期, 马丁等人把色谱分离过程比拟作分馏过程, 直接引用处理分馏过程的概念、理论和方法来处理色谱分离过程。即把连续的色谱过程看作许多小段平衡过程的重复, 从而提出了塔板理论 (plate theory)。这个半经验的理论把色谱柱比作一个分馏塔, 柱内有若干想象的塔板, 在每个塔板高度间隔内, 被分离组分在气液两相间达成分配平衡。经过若干次的分配平衡后, 分配系数小即挥发度大的组分首先由柱内逸出。由于色谱柱的塔板数很多, 致使分配系数仅有微小差异的组分也能得到很好的分离。

若色谱柱长为 L , 塔板间距离 (亦称理论塔板高度) 为 H , 色谱柱的理论塔板数为 n , 则

$$n = \frac{L}{H} \quad (11 - 12)$$

由塔板理论推导出的理论塔板数 n 的计算公式如下:

$$n = 5.54 \frac{t_R}{Y_{1/2}}^2 = 16 \frac{t_R}{W_b}^2 \quad (11-13)$$

式中 t_R 、 $Y_{1/2}$ 、 W_b 均是以同一单位(时间或长度的单位)表示。

显然,在一定长度的色谱柱内,塔板高度 H 愈小,塔板数 n 愈大,组分被分配的次数愈多,则柱效能愈高。

但由于死时间 t_M (或 V_M) 包括在 t_R (V_R) 中,而 t_M 并不参加柱内的分配,所以理论塔板数、理论塔板高度并不能真实反映色谱柱分离的好坏。为了真实地反映柱效能的高低,应该用有效塔板数或有效塔板高度作衡量柱效能的指标,计算式如下:

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \frac{t_R - t_M}{Y_{1/2}}^2 = 16 \frac{t_R}{W_b}^2 \quad (11-14)$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}} \quad (11-15)$$

必须指出: 色谱柱的有效塔板数愈多,表示组分在色谱柱内达到分配平衡的次数愈多,柱效能愈高,所得色谱峰愈窄,对分离有利。但它不能表示被分离组分实际分离的效果,因为如果两组分在同一色谱柱上分配系数相同,那么无论该色谱柱为它们提供的 $n_{\text{有效}}$ 多大,此两组分仍无法分离; 由于不同物质在同一色谱柱上分配系数不同,所以同一色谱柱对不同物质的柱效能不同。因此在用塔板数或塔板高度表示柱效能时,必须说明是对什么物质而言。

塔板理论在解释色谱流出曲线的形状及计算塔板数和塔板高度方面是成功的。但塔板理论把色谱分离过程仅看成一个简单的分配过程,因而无法解释同一色谱柱在不同的载气流速下柱效能不同的实验事实,无法找出影响柱效能即塔板高度的因素。

速率理论——影响柱效能的因素 1956年荷兰学者范·弟姆特(Van Deemter)等人,在总结前人研究成果的基础上提出了速率理论(rate theory),并归纳出一个联系各影响因素的方程式,即速率理论方程式(亦称范·弟姆特方程):

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (11-16)$$

式中 u 为载气的线速度(单位: $m \cdot s^{-1}$)。各项的物理意义如下:

A 称为涡流扩散项(eddy diffusion term)。由于试样组分分子进入色谱柱碰到填充物颗粒时,不得不改变流动方向,因而它们在气相中形成紊乱的、类似涡流的流动,如图 11-4 所示。组分中的分子所经过的路径,有的长,有的短,因而引起色谱峰形的扩展,分离变差。

由 $A = 2 d_p$ 可知 A 取决于填充物的平均颗粒直径(d_p)和固定相的填充不

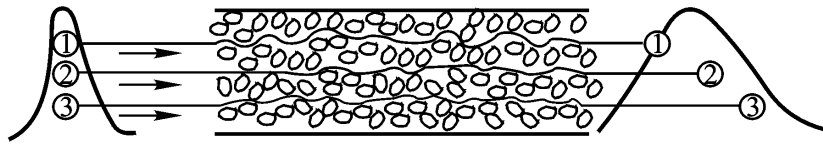


图 11 - 4

均匀因子()。

B/u 称为分子扩散项 (或称纵向扩散项 longitudinal diffusion term)。由于进样后试样仅存在于色谱柱中很短小的一段空间,因此可以认为试样是以“塞子”形式进入色谱柱的。在塞子前后存在着浓度差,于是当试样中各组分随着载气在柱中前进时,各组分的分子将产生纵向,即沿着色谱柱方向的扩散运动,结果使色谱峰扩展,分离变差。塔板高度增加。

$B = 2 D_g$, 是与组分分子在柱内扩散路径的弯曲程度有关的弯曲因子,填充柱 < 1 。和涡流扩散项的是不同的,可以理解,填充很均匀的柱子,可以显著降低,但对分子扩散的阻碍不会显著降低,即不会显著减小。 D_g 是组分在气相中的扩散系数(单位: $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。且

$$D_g = \frac{1}{M_{\text{载气}}}$$

式中 $M_{\text{载气}}$ 为载气的摩尔质量,因而采用摩尔质量大的载气可使 B 值减小,有利于分离。载气流速愈小,保留时间愈长,分子扩散项的影响也愈大,从而成为色谱峰扩展,塔板高度增加的主要原因。

C_u 项即传质阻力项 (resistance to mass transfer term)。传质阻力项系数 C 包括气相传质阻力 C_g 和液相传质阻力 C_l , 即 $C_u = (C_g + C_l) u$ 。

C_g 是指试样组分从气相移动到固定相表面进行浓度分配时所受到的阻力。

$$C_g = \frac{d_p^2}{D_g}$$

这一阻力与填充物直径的平方成正比,与组分在载气中的扩散系数成反比。因而采用粒度小的填充物和摩尔质量小的载气可提高柱效能。

C_l 是指组分从固定相的气液界面移动到液相内部进行质量交换到达分配平衡,又返回到气液界面的过程中所受到的阻力:

$$C_l = \frac{d_f^2}{D_l}$$

固定液的液膜厚度 (d_f) 愈薄,组分在液相中的扩散系数 (D_l) 增大,液相传质阻力就愈小。当载气流速增大时,传质阻力项就增大,以致成为塔板高度增

加的主要原因。

从上述讨论可知,组分在柱内运行的多途径,浓度梯度造成的分子扩散和组分在气液两相质量传递的不能瞬间达到平衡,是造成色谱峰扩展,柱效能下降的原因。

速率理论指出了影响柱效能的因素,为色谱分离操作条件的选择提供了理论指导。但由上述讨论可以看出,许多影响柱效能的因素彼此以相反的效果存在着。如流速加大,分子扩散项的影响减小,传质阻力项的影响增大;温度升高,有利于传质,但又加剧了分子扩散的影响等等。因此必须全面考虑这些相互矛盾的影响因素,选择适当的色谱分离操作条件,才能提高柱效能。

分离度(resolution) 又称分辨率,为了判断难分离物质对在色谱柱中的分离情况,常用分离度作为柱的总分离效能指标。分离度以 R 表示:

$$R = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{W_{b(2)} + W_{b(1)}} \quad (11 - 17)$$

即 R 等于相邻两色谱峰保留时间之差的两倍与两色谱峰峰基宽之和的比值。相邻两组分保留时间的差值反映了色谱分离的热力学性质;色谱峰的宽度则反映了色谱过程的动力学因素。因此分离度概括了这两方面的因素,并定量地描述了混合物中相邻两组分的实际分离程度,因此用它作为色谱柱的总分离效能的指标。

当两峰等高,峰形对称且符合正态分布时,可以从理论上证明,若 $R = 1$,两峰分离达 98%; $R = 1.5$,分离可达 99.7%。于是一般主张用 $R = 1.5$ 作为相邻两峰完全分离的标志。

由于有时峰基宽度 W_b 测量较为困难,也有建议用半峰宽来代替峰基宽度计算分离度,此时分离度用 R 表示:

$$R = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{Y_{1/2(2)} + Y_{1/2(1)}} \quad (11 - 18)$$

两者的意义是一致的,但数值不同, $R = 0.59 R$,应用时要注意所采用分离度的计算方法。

由于相邻两峰的峰基宽度相近似,即令 $W_{b(1)} = W_{b(2)} = W_b$,并用 $r_{21} = \frac{t_{R(2)}}{t_{R(1)}}$ 代入式(11 - 17),结合式(11 - 14),则可推导得到 R 与 $n_{\text{有效}}$ 之间的关系式:

$$R = \frac{n_{\text{有效}}}{16} \frac{r_{21} - 1}{r_{21}}^2 \quad (11 - 19)$$

这样就把分离度 R 、柱效能 n 和柱的选择性 r_{21} 联系起来,根据其中的两个

量,就可计算出第三个量的值。或者

$$n_{\text{有效}} = 16 R^2 \frac{r_{21}}{r_{21} - 1}^2 \quad (11 - 20)$$

于是

$$L = 16 R^2 \frac{r_{21}}{r_{21} - 1}^2 H_{\text{有效}} \quad (11 - 21)$$

对于一定的色谱柱和一定的难分离物质对,在一定的操作条件下, r_{21} 与 $H_{\text{有效}}$ 为常数,则 $L \propto R^2$ 或 $R \propto \sqrt{L}$ 。

例 假设两组分的相对保留值 r_{21} 为 1.15,要在 一根填充柱上获得完全分离(即 $R = 1.5$),需有效塔板数和柱长各为多少?

解:
$$n_{\text{有效}} = 16 R^2 \frac{r_{21}}{r_{21} - 1}^2 = 1.6 \times 1.5^2 \times \frac{1.15}{0.15}^2 = 2112$$

一般填充柱的 $H_{\text{有效}} = 0.1 \text{ cm}$,则

$$L = n_{\text{有效}} \cdot H_{\text{有效}} = 211 \text{ cm}$$

§ 11 - 4 气相色谱分离操作条件的选择

为了要使气相色谱分离获得满意的效果,首先要选择适当的固定相,这在 § 11 - 2 中进行了讨论。其次要选择适当的分离操作条件,本节将根据速率理论,以总分离效能为指标,讨论这一问题。

载气种类及流速的选择

由方程式 $H = A + \frac{B}{u} + Cu$ 可知,分子扩散项与流速成反比,传质阻力项与流速成正比,故必有一最佳流速能使色谱柱的理论塔板高 H 最小,柱效能最高。

在填充色谱柱中,当柱子固定以后,针对某一特定物质,用在不同流速下测得的塔板高度 H 对流速 u 作图,得 $H - u$ 曲线,如图 11 - 5 所示。在曲线的最低点 H 最小,即柱效能最高。与该点对应的

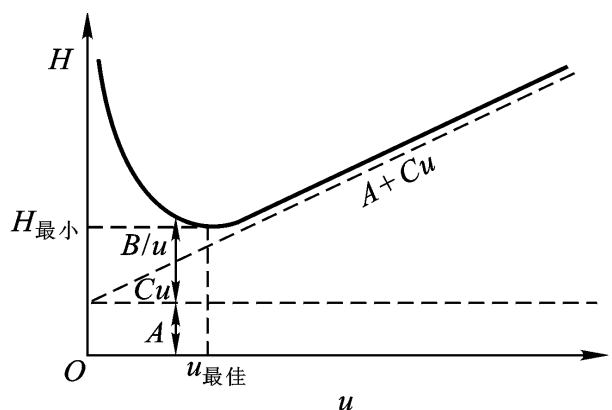


图 11 - 5 塔板高度 H 与载气线速 u 的关系

流速为最佳流速 $u_{\text{最佳}}$ 。但此时分析速度较慢,在实际工作中,为了缩短分析时间,往往使流速稍高于最佳流速。

当载气流速小时,分子扩散项对柱效能的影响是主要的,此时应选用摩尔质量大的气体(例如 N_2 、 Ar)作载气,以抑制纵向扩散,获得较好的分离效果。当载气流速较大时,传质阻力项起主要作用,这时采用摩尔质量较小的气体(例如 H_2 、 He)作载气,可减小传质阻力,提高柱效能。

载气的选择还应考虑检测器的种类,这将在 § 11 - 6 中讨论。

载气流速一般用柱前载气的体积流速(流量 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)来表示。用转子流量计来测量;亦可用皂膜流量计测定柱后流量。

对于内径为 3~4 mm 的色谱柱。 N_2 的流量一般为 $20\sim 60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 的流量一般为 $40\sim 90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,具体选择应通过试验决定。

柱温的选择

柱温是个十分重要的操作变量。所选柱温应低于固定液的最高使用温度,否则固定液随载气流失,不但影响柱的寿命,而且固定液随载气进入检测器,将污染检测器。

柱温又直接影响分离效能和分析时间。柱温选高了,会使各组分的分配系数 K 值变小,各组分之间的 K 值差也变小,各组分的挥发度靠拢,保留时间的差值($t_{R2} - t_{R1}$)减小,分离变差。为了使组分分离得好,宜采用较低的柱温。但柱温过低,传质速率显著降低,柱效能下降,而且会延长分析时间。因此,柱温的选择应使难分离的两组分达到预期的分离效果,峰形正常而又不太延长分析时间为宜,一般柱温应比试样中各组分的平均沸点低 $20\sim 30$,具体的选择可通过试验决定。

对于沸点范围较宽的试样,宜采用程序升温。即柱温按预定的加热速度,随时间呈线性或非线性地增加。一般升温速度是呈线性的,即单位时间内温度上升的速度是恒定的,例如每分钟上升 2 、 4 、 6 等。开始时柱温较低,低沸点组分得到很好分离;随着柱温逐渐升高,高沸点组分也获得满意的峰形,这就要求仪器中备有程序升温装置。图 11 - 6 所示系宽沸程试样在恒定柱温和程序升温时,分离效果的比较。图中(a)为柱温恒定时的分离情况,低沸点组分峰形密集,分离不好,而高沸点组分峰形平坦,定量困难:(b)为程序升温时的分离情况,从 48 升温至 285 ,低沸点和高沸点组分都获得良好分离。

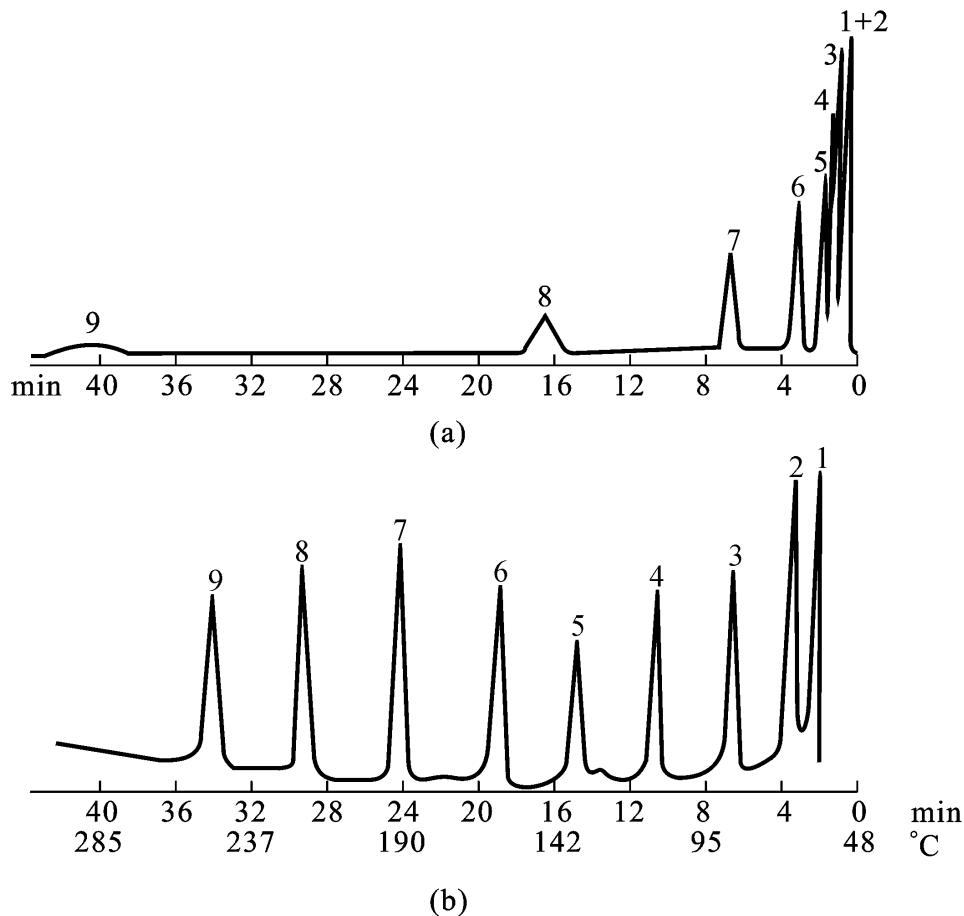


图 11 - 6 醇类在恒定温度和程序升温时的分离情况

1—甲醇 2—乙醇 3—1 - 丙醇 4—丁醇 5—1 - 戊醇
6—环己醇 7—1 - 辛醇 8—1 - 癸醇 9—1 - 十二烷醇

柱长和柱内径的选择

已知分离度 R 正比于柱长的平方根, 增加柱长对分离有利。但柱长增加, 各组分的保留时间增加, 分析时间延长; 同时柱阻力也增加, 操作不便。因此只要能达到分离目的, 应尽可能采用较短的柱。一般最常用的柱长为 $1 \sim 3 \text{ m}$ 。色谱柱的内径增加会使柱效能下降, 不利于分离。常用的填充柱内径为 $3 \sim 4 \text{ mm}$ 。

进样量和进样时间的选择

进样量应控制在峰面积或峰高与进样量是线性关系范围内。一般进样量都较少, 液体试样约在 $0.1 \sim 5 \mu\text{L}$, 气体试样约 $0.1 \sim 10 \text{ mL}$ 。进样量太少, 会使微量组分因检测器灵敏度不够而无法检出; 进样量太多, 会使色谱峰重叠而影响分离。具体进样量多少应根据试样种类、检测器的灵敏度等通过实践确定。

进样速度必须很快,使试样进入色谱柱后仅占柱端的一小段,即以“塞子”形式进样,以利于分离。如进样慢,试样起始宽度增大,将使色谱峰严重扩展,甚至改变峰形,影响分离。一般用注射器或气体进样阀进样,在1 s内完成。

汽化温度的选择

液体试样进样后要求能迅速汽化,并被载汽带入色谱柱中,因此进样口后有一汽化室。适当提高汽化室温度对分离和定量测定有利,一般较柱温高30~70℃,而与试样的平均沸点相近。但热稳定性较差的试样,汽化温度不宜过高,以防试样分解。

§ 11 - 5 毛细管柱气相色谱法简介 (Capillary Column Gas Chromatography)

以上讨论的填充柱,由于柱内填充了固定相颗粒,气体通过色谱柱的途径是弯曲、多途径的,从而引起涡流扩散,传质阻力也较大,这些都影响柱效能。而且柱内填充的固定相,使柱阻力增加,柱长受到限制,因而一根填充柱的理论塔板数不过几千。后来发展了毛细管色谱柱,使柱效能大为提高。

毛细管色谱柱主要是指开管柱。这种柱的固定液附着于管内壁,管中间留有载气通道,因而称开管柱。经典的开管柱固定液直接涂在玻璃毛细管内壁。由于玻璃对固定液的润湿性差,于是又发展了各种前处理的开管柱、内壁有涂层的多孔层开管柱等等。早先,毛细管主要由熔融的玻璃管制成,但玻璃性脆易断,以后发展了由熔融石英管制成的石英毛细管柱,它具有化学惰性、热稳定性、柔性和机械强度好的优点。

由于开管柱内不存在填充物,气流可以直接通过,柱阻力很小,柱长可以大为增加,一般为20~100 m。由于没有填充物,气流是单途径的,不存在涡流扩散;分析速度较快,纵向扩散较小;而柱内径很细(0.2~0.5 mm),固定液涂层又较薄,传质阻力也大为减小,因而柱效能很高,每米理论塔板数可达3 000~4 000,一根毛细管色谱柱的总的理论塔板数可达 $10^4 \sim 10^6$,为填充柱的10~100倍。由于毛细管柱的分离效能很高,因而对固定液的选择要求不像填充柱那样讲究。如果实验室中能准备几根,例如三根,不同极性固定液的毛细管柱,就可解决一般的分析问题,从而避免了选择固定液的麻烦。

早先固定液涂于毛细管内壁,容易流失,柱寿命不长。后来人们采用交联技术,使涂于毛细管内壁的固定液分子相互交联起来,形成一层不流动、不被溶解的薄膜,从而延长了毛细管柱的寿命,扩大了毛细管色谱分析的应用范围。

交联柱和石英毛细管柱的应用是 20 世纪 80 年代以来毛细管柱色谱分析的两大进展,把这二者结合起来,制成的交联石英毛细管柱经久耐用,现已广泛应用。

由于毛细管柱内径很细,固定液用量很少,只有填充柱的几十分之一到几百分之一,因此柱容量很小,液体试样的进样量为 $10^{-2} \sim 10^{-3} \mu\text{L}$,用微量注射器很难使这么少的试样准确、重复、瞬间进入毛细管柱。一般需要采用分流技术,即将气化室出口处的气体分成二路,大部分放空,小部分进入毛细管柱。由于试样用量极少,因此必须配以高灵敏度的检测器,例如氢焰检测器。

另一方面为了保持毛细管柱的高效率,必须注意将柱外死体积减至最小,所以毛细管柱色谱仪对死体积的限制很严格。而为了减少组分在柱后的扩散,在毛细管柱的出口到检测器的流路中增加一尾吹气(氮),以克服死体积的影响,并且由于毛细管柱直径很细,载气流量小,加入尾吹气(氮),增加氮、氢比,从而增加了氢焰检测器的灵敏度(参阅 § 11 - 6)。

由于毛细管柱气相色谱分析的分离效能高,分析速度快,对于组成十分复杂试样的分析具有独特的优点。图 11 - 7 是抚顺页岩油 180 ~ 250 馏分的毛细管柱的气相色谱图。

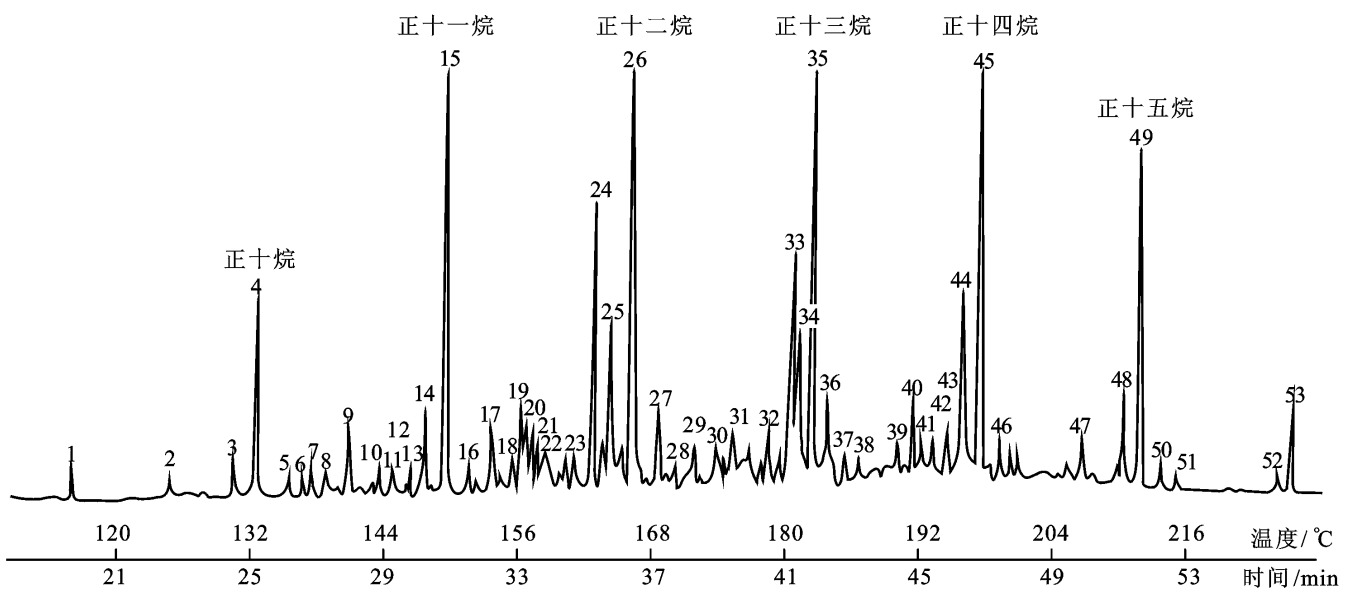


图 11 - 7 抚顺页岩油 180 ~ 250 馏分的毛细管柱气相色谱图

柱:OV - 1 石英毛细管柱,长 50 m, FID, 进样量 $0.1 \mu\text{L}$, 分流比 100 : 1

§ 11 - 6 气相色谱检测器

气相色谱检测器的作用是将色谱柱分离后的各组分,按其物理、化学特性转换为易测量的电信号 E 。信号的大小在一定的范围内,与进入检测器的物质的质量 m (或体积)成正比,即

$$E \propto m, \quad E = S m \quad (11 - 22)$$

比例系数 S 称为检测器的响应值 (或灵敏度、应答值),它表示单位质量 (或单位体积)的物质通过检测器时产生的响应信号的大小。

E 可以用检测器检出信号 (电压或电流) 表示,也可用记录纸上色谱图的峰面积或峰高表示。当 E 用峰面积表示时,上式可写成:

$$S_i = \frac{A_i}{m_i} \quad (11 - 23)$$

式中: m_i 为组分 i 的进样量; A_i 为组分 i 的峰面积; S_i 为检测器对组分 i 的响应值。

必须指出,同一检测器对不同的物质一般有不同的响应值,即引入相同进样量的不同物质,在色谱图上产生的峰面积通常不一定相等。

检测器按响应特性可分为浓度型检测器和质量型检测器两类。浓度型检测器,检测的是载气中组分浓度的瞬间变化,其响应信号与进入检测器的组分浓度成正比。质量型检测器,检测的是载气中组分的质量流速的变化,其响应信号与单位时间内进入检测器的组分的质量成正比。

无论什么类型的气相色谱检测器,其工作性能都应尽可能满足灵敏度高、检测限低、稳定性好、线性范围宽和响应快等要求。这些也是评价检测器质量的指标。

检测器的种类虽然很多,但常用的仅四五种,其中尤以热导池检测器和氢火焰离子化检测器应用最多。现简要介绍如下。

热导池检测器

热导池检测器 (thermal conductivity detector, TCD) 结构简单,灵敏度适中,稳定性好,线性范围宽,对可挥发的无机物及有机物均有响应,是应用最广泛的检测器之一。

热导池的结构 热导池由池体和热敏元件组成。池体多用不锈钢做成,其中有两个或四个大小相同、形状完全对称的孔道,孔内各固定一根长短、粗细和

电阻值完全相同的金属丝作热敏元件。为提高检测器的灵敏度,热敏元件一般选用电阻率高、电阻温度系数大的钨丝、铂丝或铼钨做成。目前广泛使用价廉且易加工的钨丝。

用两根钨丝作热敏元件称为双臂热导池,一臂为参比池,一臂为测量池。用四根钨丝作热敏元件的称为四臂热导池,其两臂是参比池,两臂是测量池。热导池结构如图 11 - 8 所示。

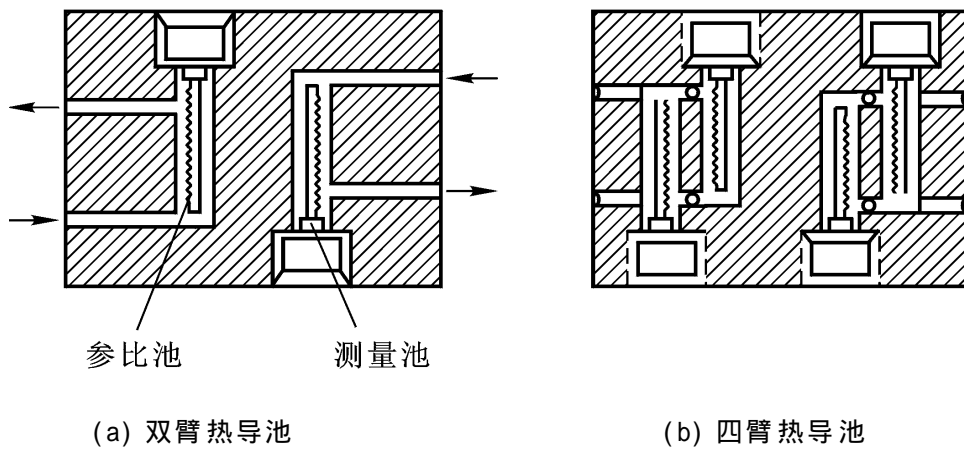


图 11 - 8 热导池检测器结构示意图

热导池检测器的检测原理 热导池作为检测器,是基于不同气体或蒸气具有不同的热导系数。一些气体或蒸气的热导系数见表 11 - 4。从表中可见, H₂、He 的热导系数特别大,其余气体较小。

表 11 - 4 某些气体与蒸气的热导系数 () (单位: J·cm·⁻¹·s⁻¹)

气 体	× 10 ⁵		气 体	× 10 ⁵	
	0	100		0	100
氢	174. 4	224. 3	甲烷	30. 2	45. 8
氦	146. 2	175. 6	乙烷	18. 1	30. 7
氧	24. 8	31. 9	丙烷	15. 1	26. 4
空气	24. 4	31. 5	甲醇	14. 3	23. 1
氮	24. 4	31. 5	乙醇	—	22. 3
氩	16. 8	21. 8	丙酮	10. 1	17. 6

一般金属丝的电阻值随温度升高而增大。当恒定直流电通过热导池钨丝时,钨丝被加热到一定温度,其电阻值上升到一定值。在未进试样时,通过参比

温度改变 1 导体电阻的变化值。

池和测量池的都是载气,由于载气的热传导作用,使钨丝的温度下降,电阻减小。但此时参比池和测量池中钨丝温度的下降和电阻值减小的数值是相同的。当有试样进入检测器时,载气流经参比池,载气携带着试样组分流经测量池。由于载气和待测组分混合气体的热导系数与纯载气的热导系数不同,因而测量池中散热情况发生变化,使参比池和测量池的钨丝电阻值之间产生了差异。通过测量此差值,即可确定载气中组分的浓度。为此,将双臂热导池的两臂和二等值的固定电阻组成一电桥,如图 11 - 9 所示。四臂热导池则以自身的四臂组成电桥。

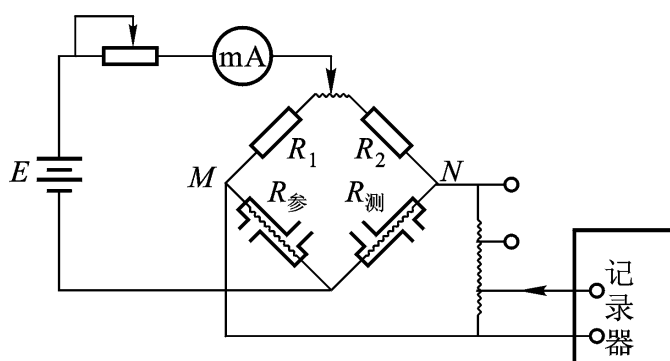


图 11 - 9 热导检测器电桥线路示意图

已知电桥平衡时,对应两臂电阻值的乘积相等。未进样时,通过热导池两池孔的是载气,因载气向两池壁传导等量的热量,致使两池孔内钨丝的温度和电阻值发生等值的变化,所以变化后两钨丝的电阻值仍然相等。即

$$R_{\text{参}} = R_{\text{测}}$$

且

$$R_2 = R_1$$

所以

$$R_{\text{参}} \cdot R_2 = R_{\text{测}} \cdot R_1$$

电桥处于平衡, M、N 两端电位相等, $E_{MN} = 0$, 无电压信号输出。记录仪上记录笔走基线。

当载气带着试样进入检测器时,因为通过参比池和测量池的气体成分不同,致使

$$\begin{aligned} R_{\text{参}} & \neq R_{\text{测}} \\ R_{\text{参}} \cdot R_2 & \neq R_{\text{测}} \cdot R_1 \end{aligned}$$

电桥失去平衡, M、N 端有电位差存在,即 $E_{MN} \neq 0$, 因而有电压信号输出。载气中被测组分含量愈高,测量池中气体热导系数改变愈大,池内钨丝的温度及

电阻值的改变也愈大, M、N 端的输出电压数值也愈大(若为四臂热导池, 则灵敏度较双臂热导池大一倍)。在检测器的线性范围内, 待测组分的浓度 c 愈高, 测量池中气体热导系数的改变()愈显著, 测量池中钨丝的温度和电阻值的改变(t 和 R)也就愈大, 电桥上 M、N 间的不平衡电位差(E)的数值也就愈大。即

$$E \propto R \cdot t \cdot c。$$

所以

$$E \propto c$$

即热导池检测器的响应信号与进入热导池载气中的组分浓度成正比, 因此热导池检测器是典型的浓度型检测器。

热导池检测器输出电压信号的瞬息变化, 通过自动记录仪记下相应组分的色谱峰。

热导池检测器操作条件的选择

(1) 桥路电流: 桥路电流增加, 使钨丝温度增高, 钨丝和池体的温差增大, 有利于气体的热传导, 灵敏度就高。热导池的灵敏度和桥路电流的三次方成正比, 即 $S \propto I^3$ 。所以增加桥路电流, 可以迅速提高灵敏度。但是桥路电流也不可过高, 否则将引起基线不稳, 甚至烧坏钨丝。

(2) 池体温度: 桥路电流一定时, 钨丝温度一定。若适当降低池体温度, 则钨丝和池壁的温差增大, 从而可提高灵敏度。但池体温度不能低于柱温, 否则待测组分会在检测器内冷凝。

(3) 载气: 载气与试样的热导系数相差愈大, 灵敏度就愈高。一般物质蒸气的热导系数较小, 所以应选择热导系数大的 H_2 (或 He) 作载气。载气热导系数大, 允许的桥路电流可适当提高, 从而又可提高热导池的灵敏度。如果选用 N_2 作载气, 由于载气与试样热导系数的差别小, 灵敏度较低。此外, 还常因二元混合气的热导系数与其组成不成线性关系; 热导性能差, 使热对流作用在热导池中影响增大等, 有可能在流速增大或温度提高时, 出现不正常的色谱峰(如倒峰, W 峰), 因此, 一般较少使用 N_2 作载气。

氢火焰离子化检测器

氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID), 简称氢焰检测器。它对大多数有机物有很高的灵敏度, 一般较热导检测器的灵敏度高出近 3 个数量级, 能够检测 $10^{-12} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 级的痕量有机物质, 适于痕量有机物的分析。因其结构简单, 灵敏度高, 响应快, 稳定性好, 所以它是目前应用广泛的一种较理想的检测器。

氢焰检测器的结构 氢焰检测器是由离子室、离子头及气体供应三部分组

成,它的结构如图 11 - 10 所示。

离子室是一金属圆筒,其作用是防止外界气流扰动火焰,避免灰尘进入,并作为电的屏蔽。

离子头是检测器的关键部件,由发射极(又叫极化极)、收集极和喷嘴组成。发射极一般用铂丝作成圆环,收集极用铂、不锈钢或其他金属做成圆筒或圆盘或喇叭形,位于发射极的上方。两极间距可用调节螺丝调节(一般不大于 10 mm)。

在收集极和发射极间加一定的直流电压(常用 100 ~ 300 V)。收集极作正极,发射极作负极,构成一外加电场。

载气一般用 N_2 ,燃气用 H_2 ,分别由 A、B 两处通入,调节载气和燃气的流量使他们以一定比例混合后,由喷嘴喷出。助燃空气由 C 处进入离子室以供 O_2 。在喷嘴附近安有点火装置(或发射极兼作点火用),使在喷嘴上方产生氢火焰作为能源。

氢焰检测器的检测原理 微量有机组分被载气带入检测器,在氢火焰(2 100)能源的作用下离子化。产生的离子在发射极和收集极的外电场作用下,定向运动而形成微弱的电流($10^{-6} \sim 10^{-14} A$)。有机物在氢焰中的离子化效率极低,估计约每 50 万个碳原子仅产生一对离子。离子化产生的离子数目,亦即由此而形成的微弱电流的大小,在一定范围内与单位时间内进入火焰组分的质量成正比。

离子电流虽很微弱,但经高电阻($10^8 \sim 10^{11}$)检出电压信号,经放大器放大后,即可由记录仪记录下,与单位时间内进入检测器的组分质量成比例的色谱流出曲线。所以氢焰检测器是质量型检测器。

有机物质引入氢火焰中以后为什么会发生离子化作用?其机理至今还不十分清楚。一般认为,有机物在火焰中的电离是化学电离,例如有机物 $C_n H_m$ 在火焰能源的作用下电离形成含碳自由基 CH_3^{\cdot} 、 CH_2^{\cdot} 、 CH^{\cdot} 。生成的自由基与火焰外层扩散进来的、激发态的原子或分子氧发生氧化反应:



这是化学分离的主反应。生成的 CHO^+ 与火焰中大量存在的水蒸气分子碰撞生成 H_3O^+ 离子:

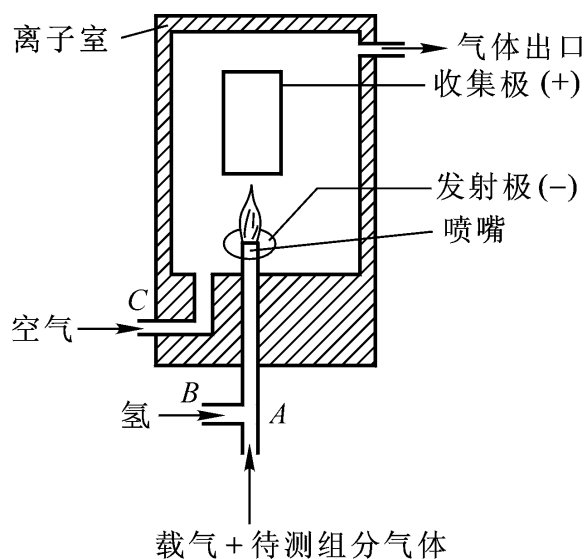


图 11 - 10 氢焰检测器示意图

化学电离产生的正离子 CHO^+ 、 H_3O^+ 和生成的电子 e^- ，在外加直流电场作用下定向运动而产生微电流，经放大后，记录得到色谱图。

氢焰检测器对大多数有机化合物有很高的灵敏度，但对不电离的无机化合物，如永久性气体、水、二氧化碳、一氧化碳、氮的氧化物、硫化氢等无响应。因此它很适合于水和大气中痕量有机物的分析。

操作条件的选择

(1) 载气流速的选择：一般用 N_2 作载气，载气流速的选择主要考虑分离效能。对一定的色谱柱和试样，要通过实践，找到一个最佳的载气流速，使色谱柱的分离效果最好。

(2) 氢气流速：氢气流速的选择主要考虑检测器的灵敏性。 H_2 流速过低，不仅火焰温度低，组分分子离子化数目少，检测器灵敏度低，而且容易熄火。 H_2 流速过大，基线不稳。

当用 N_2 作载气时， N_2 、 H_2 流速的比值有一个最佳值。在此最佳比值下，检测器灵敏度高，稳定性好。最佳比值只能由实验确定。一般 N_2 / H_2 (流速) 的最佳比在 1 : 1 ~ 1 : 1.5 之间。

(3) 空气流速：在低流速时，离子化信号随空气流速的增加而增大，达一定值后，空气流速对离子化信号几乎没有影响。一般氧气和空气流速的比例是 1 : 10。

(4) 极化电压：在低电压时，离子化信号随所采用的极化电压的增加迅速增大。当电压超过一定值时，增加电压对离子化电流没有大的影响。正常操作时所用极化电压一般为 100 ~ 300 V。

此外，对于屏蔽、绝缘、接触是否良好，管路及离子室的清洁，气体的净化等都应予以足够的注意。

其他检测器

电子俘获检测器 (electron capture detector, ECD) 这是一种高选择性、高灵敏度的浓度型检测器。选择性是指它只对具有电负性的物质 (如含有卤素、硫、磷、氧的物质) 有响应，电负性愈强，灵敏度愈高，能测出 $10^{-14} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的强电负性物质。

电子俘获检测器构造如图 11 - 11 所示。在检测器池体内有一圆筒状的 射线放射源 (吸附有氚的钛箔或镍的同位素 ^{63}Ni)，筒体上

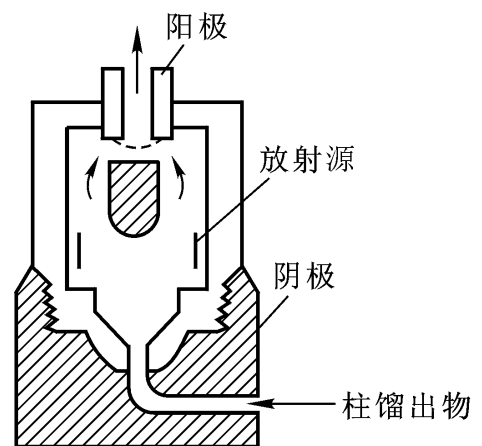


图 11 - 11 电子俘获检测器示意图

端为阳极,下端为阴极。在此两极间施加一直流或脉冲电压。当载气(一般采用高纯氮)进入检测器时,在放射源发射的 γ 射线作用下发生电离:



生成的正离子和慢速低能量电子,在恒定电场作用下分别向两电极运动,形成恒定的电流,即基流。当具有电负性的组分随载气进入检测器时,俘获了检测器中的慢速低能量的电子而产生带负电荷的分子离子并放出能量:



随即发生: $\text{AB}^- + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{AB} + \text{N}_2$, 复合成中性化合物,被载气带出检测室外,结果使基流降低,产生负信号,形成倒峰。载气中组分浓度愈高,倒峰愈大,因此电子俘获检测器是浓度型的检测器。

这种检测器对强电负性的组分有很高的灵敏度;但不具有电负性的组分,就无信号或信号很小,因而具有高选择性。近年来广泛应用于食品、农副产品中农药残留量的分析,大气及水中污染物的分析等等。

火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD) 它是对含硫化合物、含磷化合物有高选择性和高灵敏度的一种检测器。这种检测器主要由火焰喷嘴、滤光片和光电倍增管三部分组成,如图 11 - 12 所示。当含硫的有机物在富氢 - 空气焰中燃烧时,发生如下反应:

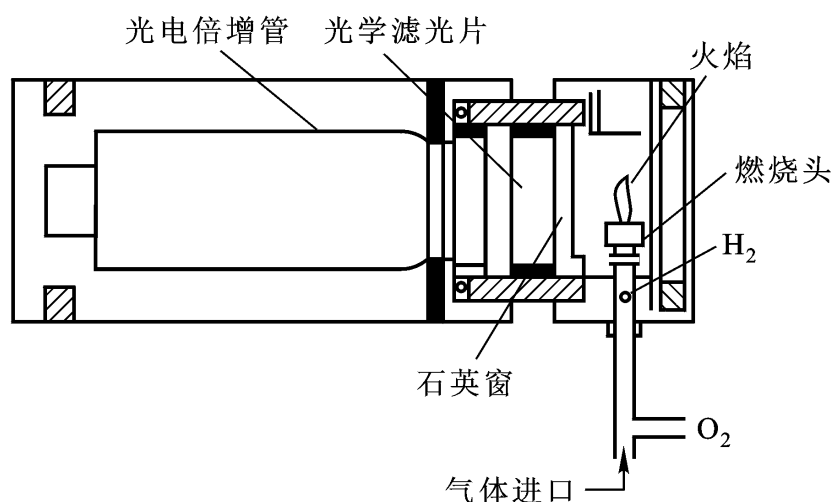
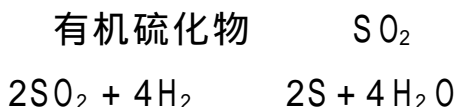


图 11 - 12 火焰光度检测器示意图

生成的 S 在适当温度下生成激发态的 S_2^* 分子:



当其回到基态时就发射出最强波长为 394 nm 的特征光谱。

有机磷化物则首先被氧化燃烧生成磷的氧化物,然后被富氢焰中的 H 还原成 HPO 。这个含磷裂片被火焰高温激发后,发射出一系列特征波长的光,其最强波长为 528 nm。

这些发射光通过相应的滤光片而照射到光电倍增管上,转变为光电流,经放大后记录下硫或磷化合物的色谱图。

由于这种检测器对硫、磷化合物具有高选择性和高灵敏度,因而 FPD 主要用于农副产品、食品中农药残留物分析,大气及水的污染分析。

§ 11 - 7 气相色谱定性鉴定方法

气相色谱定性分析的目的是确定试样的组成,即确定每个色谱峰各代表什么组分。气相色谱的定性能力,总的说来,是比较弱的,但由于气相色谱与质谱、红外光谱等联用技术的发展,使色谱分析的强分离能力和质谱、红外光谱的强鉴定能力相结合,为未知试样的分析开创了广阔的前途。现将几种常用的定性分析方法介绍如下。

利用纯物质对照的定性鉴定

利用保留值的定性鉴定法 经理论分析和实验证明,当固定相和操作条件严格固定不变时,每种物质都有确定的调整保留值(t_R 或 V_R),该保留值一般不受共存组分的影响,可用作定性鉴定的指标。因在一定操作条件下 t_M 或 V_M 固定不变,故实际上可直接采用 t_R 或 V_R 作为定性鉴定的指标。如待测组分的保留值与在相同条件下测得的纯物质的保留值相同,则初步可认为它们属于同一物质。

利用加入纯物质以增加峰高的定性鉴定法 当相邻两组分的保留值接近,且操作条件不易控制稳定时,可以将纯物质加到试样中,如果某一组分的峰高增加,则表示该组分可能与加入的纯物质相同。

由于两种不同组分在同一根色谱柱上可能具有相同的保留值,这时上述定性结果就不可靠。为了防止这种情况的发生,应用“双柱定性法”,即再用另一根装填不同极性固定液的色谱柱进样分析。如果仍获得相同的保留值,则上述定性结果一般就没有问题了,因为两种不同组分,在两根不同极性固定液柱上,保留值相同的机会有极少的。

利用纯物质对照进行定性鉴定,方法简单,但试样的大概组成应该预先有所了解,而且还需准备对照用的纯物质,也有困难之处。

与质谱、红外光谱联用的定性鉴定

质谱、红外光谱等仪器定性鉴定能力很强,但对于复杂混合物的定性鉴定有困难。如果把它们与色谱仪联用,经色谱仪分离成各个组分后再进行定性鉴定,可以得到很好的效果。特别是色谱-质谱联用(简称 GC-MS),是目前解决复杂未知物定性问题的有效工具之一。如果再接上微处理机,对数据进行快速处理和检索,那就更为方便。图 11-7(页岩油 180~250 馏分的色谱图)中的各种已编号组分,已用这种方法分别一一加以检出。

此外与化学方法结合起来进行定性鉴定,或利用检测器的选择性进行定性鉴定,也是常用的。

§ 11-8 气相色谱定量测定方法

如检测器一节所述,在一定操作条件下,检测器的相应信号(峰面积或峰高)与进入检测器的组分量(质量或浓度)成正比。即 $A_i = S_i m_i$ 或

$$m_i = \frac{A_i}{S_i} = f_i A_i \quad (11-24)$$

这就是色谱定量测定的依据。式中 f_i 为定量校正因子(后面将讨论)。

由式(11-24)可见,色谱定量测定需要: 准确测量峰面积; 求出定量校正因子 f_i ; 选择定量方法。

峰面积的测量

峰面积的测量直接关系到定量分析的准确度。常用简便的峰面积测量方法有以下几种。

峰高乘半峰宽法 当色谱峰形对称且不太窄时可用此法。根据等腰三角形面积算法,可近似地认为峰面积(A)等于峰高(h)乘以半峰宽($Y_{1/2}$):

$$A = h Y_{1/2} \quad (11-25)$$

这样测得的峰面积为实际峰面积的 0.94 倍。因此实际峰面积应为

$$A = 1.065 h Y_{1/2} \quad (11-26)$$

但在作相对计算时,1.065 可略去。

峰高乘平均峰宽法 对于不对称峰,在峰高 0.15 和 0.85 处分别测出峰宽,取平均值得平均峰宽,由下式计算峰面积。

$$A = h \frac{1}{2} (Y_{0.15} + Y_{0.85}) \quad (11-27)$$

此法测量虽麻烦,但结果较准确。

峰高乘保留时间法 在一定操作条件下,同系物的半峰宽与保留时间成正比,即

$$Y_{1/2} \propto t_R, Y_{1/2} = bt_R$$

$$A = hY_{1/2} = hbt_R \quad (11 - 28)$$

在作相对计算时, b 又可约去。这样就可用峰高与保留时间的乘积表示峰面积的大小。

此法适用于狭窄的峰;或有的峰窄,有的峰又较宽的同系物的峰面积的测量。

在色谱条件严格控制不变,进样量控制在一定范围内时,半峰宽不变,因此对于狭窄的峰,也可以直接应用峰高进行定量测定。

微机的应用 现在许多色谱仪都带有微机,能自动对分析数据进行数学处理,自动显示分析结果。有的还能自动控制操作过程,选择最佳分析方法和分析条件,自动化程度大为提高。

定量校正因子

气相色谱定量的依据是在一定条件下组分的峰面积与其进样量成正比。但因检测器对不同物质的响应值不同,故相同质量的不同物质通过检测器时,产生的峰面积不相等,因而不能直接用峰面积计算组分含量。为此,引入“定量校正因子”以校正峰面积,使之能真实地反映组分含量。

已知 $m_i = f_i A_i$, 即

$$f_i = \frac{m_i}{A_i} = \frac{1}{S_i} \quad (11 - 29)$$

式中 f_i 称为绝对校正因子,其含义是与单位峰面积相当的质量。但它不易准确测定,在定量分析中常用相对校正因子,即组分的与标准物质的绝对校正因子之比:

$$f = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i / A_i}{m_s / A_s} = \frac{A_s}{A_i} \cdot \frac{m_i}{m_s} \quad (11 - 30)$$

式中: A_i 、 A_s 分别为组分和标准物的峰面积, m_i 、 m_s 分别为组分和标准物的量。当 m_i 、 m_s 用质量单位时,所得的相对校正因子称为相对质量校正因子,用 f_w 表示。当 m_i 、 m_s 用摩尔为单位时,所得相对校正因子称为相对摩尔校正因子,用 f_M 表示。应用时常将“相对”二字省去。校正因子可从文献查到,也可自行测定。

质量校正因子的测定方法是:准确称取一定的待测组分的纯物质(m_i)和标

准物质的纯物质 (m_s), 混合后, 取一定量 (在检测器的线性范围内) 在实验条件下注入色谱仪。出峰后分别测量峰面积 A_i 、 A_s , 由上式计算出质量校正因子。

几种常用定量方法

归一化法 当试样中所有组分都能流出色谱柱, 且在色谱图上都显示色谱峰时, 可用此法计算其组分含量。

设试样中有 n 个组分, 各组分的量分别为 $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$, 则待测组分的质量分数 w_i 为

$$\begin{aligned} w_i &= \frac{m_i}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n} \times 100\% \\ &= \frac{f_i A_i}{\sum_{i=1}^n f_i A_i} \times 100\% \end{aligned} \quad (11-31)$$

式中 f_i 如用 f_w , 则得到组分的质量分数。

若试样中各组分的 f 值很接近 (如同系物中沸点接近的组分), 则上式可简化为

$$w_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \times 100\% \quad (11-32)$$

当测量参数为峰高时, 也可用峰高归一化计算组分含量。即式中 f_i 为峰高校正因子, 必须自行测定。测定方法与峰面积校正因子相同。

$$w_i = \frac{f_i h_i}{\sum_{i=1}^n f_i h_i} \times 100\% \quad (11-33)$$

此法简便, 准确。即使进样量不准确, 对结果亦无影响, 操作条件的变动对结果影响也较小。但若试样中的组分不能全部出峰, 则不能应用此法。

内标法 当试样中所有组分不能全部出峰, 或者试样中各组分含量悬殊, 或仅需测定其中某个或某几个组分时, 可用此法。

作法是准确称取一定量试样, 加入一定量的选定的标准物 (称内标物), 根据内标物和试样的质量以及色谱图上相应的峰面积, 计算待测组分的含量。内标物应是试样中不存在的纯物质, 加入的量应接近待测组分的量, 其色谱峰也应位于待测组分色谱峰附近或几个待测组分色谱峰的中间。

采用内标法定量可计算如下。

设称取的试样质量为 m , 加入的内标物质量为 m_s , 待测物和内标物的峰面

积分分别为 A_i 、 A_s , 质量校正因子分别为 f_i 、 f_s 。

由于

$$\frac{m_i}{m_s} = \frac{f_i A_i}{f_s A_s}$$

即

$$m_i = \frac{f_i A_i}{f_s A_s} m_s$$

所以

$$w_i = \frac{\frac{f_i A_i}{f_s A_s} m_s}{m} \times 100 \% \quad (11 - 34)$$

内标法中常以内标物为基准, 即 $f_s = 1.0$, 则

$$w_i = \frac{m_s f_i A_i}{m \cdot A_s} \times 100 \% \quad (11 - 35)$$

式(11 - 35)中的峰面积亦可用峰高代替, 则

$$w_i = \frac{m_s f_i h_i}{m \cdot h_s} \times 100 \% \quad (11 - 36)$$

内标法的优点是定量准确, 进样量和操作条件不要求严格控制, 试样中含有不出峰的组分时亦能应用。但每次分析都要称取试样和内标物质量, 比较费时, 不适用于快速控制分析。

若固定试样的称取量, 加入恒定量的内标物, 则式(11 - 35)可简化为

$$w_i = \frac{A_i}{A_s} \times \text{常数} \quad (11 - 37)$$

以 w_i 对 $\frac{A_i}{A_s}$ 作图, 可得一条通过原点的直线, 即内标标准曲线。利用此曲线确定组分含量, 可免去计算的麻烦。为此, 需预先绘制标准曲线, 先将待测组分的纯物质配成不同浓度的标准溶液, 取固定量的标准溶液和内标物, 混合后进样分析, 测出 A_i 和 A_s , 用 A_i/A_s 对标准溶液浓度作图, 得一组通过原点的直线, 如图 11 - 13 所示。分析时, 称取与绘制标准曲线时相同量的试样和内标物, 测出其峰面积比, 由标准曲线即可查出待测组分含量。

利用内标标准曲线法进行定量测定, 无需另外测定校正因子, 消除了某些操作条件的影响。它适用于试样的常规分析。

外标法 也称已知样校正法或标准曲线法。

取纯物质配成一系列不同浓度的标准溶液, 分别取一定体积, 注入色谱仪,

图 11 - 13 内标法标准曲线图

图 11 - 14 外标法标准曲线图

得到色谱图,测出峰面积,作出峰面积(或峰高)和浓度的关系曲线,即标准曲线,如图 11 - 14 所示。然后在同样操作条件下进入相同量(一般为体积)的未知试样,从色谱图上测出峰面积(或峰高),由上述标准曲线查出待测组分的浓度。

当试样中待测组分浓度变化不大时(例如工厂控制分析),可不必作标准曲线,而用单点校正法。即配制一个与待测组分含量十分接近的标准样,标准样的含量为 w_s ,取相同量的标准样和试样分别注入色谱仪,得相应的峰面积 A_i 和 A_s ,由待测组分和标准样的峰面积比(或峰高比)可求出待测物含量,即

$$\frac{w_i}{w_s} = \frac{A_i}{A_s}$$

$$w_i = \frac{A_i}{A_s} w_s$$

外标法的操作和计算都简便,不必用校正因子。但要求操作条件稳定,进样量重复性好,否则对分析结果影响较大。

例 1 以 DNP 为固定液分析苯、甲苯、乙苯、二甲苯混合物中各组分的含量。在一定色谱条件下得色谱图,如图 11 - 15 所示。经测得各组分的峰高及峰高校正因子如下表。试计算试样中各组分的含量。

组分	苯	甲苯	乙苯	二甲苯
峰高/ mm	103.8	119.0	66.8	44.0
峰高校正因子 f	1.00	1.99	4.16	5.21

解:用峰高归一法定量。

$$w_{\text{苯}} = \frac{103.8 \times 1.00}{103.8 \times 1.00 + 119.0 \times 1.99 + 66.8 \times 4.16 + 44.0 \times 5.21} \times 100\% = 12.2\%$$

$$w_{\text{甲苯}} = \frac{119.0 \times 1.99}{848} \times 100\% = 27.9\%$$

$$W_{\text{乙苯}} = \frac{66.80 \times 4.16}{848} \times 100\% = 32.8\%$$

$$W_{\text{二甲苯}} = \frac{44.0 \times 5.21}{848} \times 100\% = 27.0\%$$

图 11 - 15 苯系混合物色谱图

图 11 - 16 粗蒽色谱图

例 2 以液晶为固定液,可在一定色谱条件下,对某厂生产的粗蒽质量进行监测。今欲测定其中的蒽含量。用吩嗪为内标。称取试样 0.130 g,加入内标吩嗪 0.0401 g,溶解后取一份进样,得色谱图(见图 11 - 16)。从图上测得蒽峰高 51.6 mm,吩嗪峰高 57.9 mm。已知 $f_i = 1.27$, $f_s = 1.00$ 。求试样中蒽的质量分数。

解:用峰高内标法进行定量测定。

液晶固定液是一种特殊固定液,特别适用于位置异构体,例如蒽、菲的分离。

$$w_{\text{总}} = \frac{m_s f_i h_i}{m \cdot h_s} \times 100\%$$

$$= \frac{0.0401 \times 1.27 \times 51.6}{0.130 \times 57.9} \times 100\% = 34.9\%$$

§ 11 - 9 高效液相色谱分析法简介

高效液相色谱分析法的特点

高效液相色谱分析法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 又称高压液相色谱分析法、高速液相色谱分析法或现代液体色谱, 是 20 世纪 70 年代飞速发展起来的一种新颖、快速的分离分析技术, 这种分析方法具有以下特点。

高压 高效液相色谱以液体作为流动相, 该流体称载液。为使载液能克服阻力, 迅速通过色谱柱, 必须对载液施加高压, 同时进样压力也要很高。一般达 $150 \times 10^5 \sim 350 \times 10^5$ Pa。

高速 高效液相色谱由于采用了高压, 载液流速快, 因而所需的分析时间较经典的柱色谱少得多, 一般少于 1 h。

高效 高效液相色谱分析的柱效能约可达 3 万塔板/米以上, 气相色谱的柱效仅约为 2 000 塔板/米。

高灵敏度 由于采用了高灵敏度的检测器, 最小检测量可达 10^{-9} g, 甚至 10^{-11} g。而所需试样量很少, 微升数量级的试样就可以进行全分析。

可用于高沸点的、不能气化的、热不稳定的以及具有生理活性物质的分析 一般讲来, 沸点在 450 以下, 相对分子质量小于 450 的有机物可用气相色谱分析, 但这些物质只占有有机物总数的 15% ~ 20%, 而其余的 80% ~ 85%, 原则上都可采用高效液相色谱分析。

影响色谱峰扩展及色谱分离的因素

高效液相色谱法和气相色谱法在基本概念和理论基础, 如分配系数、分配比、保留值、分离度、塔板理论、速率理论等方面是一致的。二者的主要的区别是流动相的不同, 一为液体, 一为气体。液体的密度是气体的一千倍, 粘度是气体的一百倍, 扩散系数为气体的万分之一至十万分之一, 于是对色谱分离过程产生明显的影响。现根据速率理论简要讨论影响色谱峰扩展及色谱分离的因素如下:

涡流扩散项 和气相色谱法相同。

分子扩散项 由于液体的扩散系数 D_m 仅为气体的万分之一到十万分之一, 因此在高效液相色谱中, 当流动相的线速度 u 稍大 ($> 0.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) 时, 由于分子扩散所引起的色谱峰扩展, 即可忽略不计。而在气相色谱中这一项却是塔板高度增加的主要原因。

传质阻力项 它包括固相传质阻力和液相传质阻力,在高效液相色谱中,传质阻力是使色谱峰扩展的主要原因。

(1) 固相传质阻力:主要发生在液 - 液分配色谱中,取决于液膜厚度、流速和组分分子在固定液中的扩散系数等因素。

对于液 - 液分配色谱使用薄的固定液层,对于吸附、离子交换色谱,使用微小的固定相颗粒,都可使固相传质阻力降低。

(2) 液相传质阻力:又包括流动的载液中的传质阻力和滞留的载液中的传质阻力。流动的载液中的传质阻力与流速、固定相的填充状况和柱的形状、直径、填料结构等因素有关。滞留的载液中的传质阻力与固定相微孔的大小、深浅等因素有关。

总之,高效液相色谱分离过程中,分子扩散项可以忽略不计,决定其板高的是传质阻力项,因此要减小板高,提高分离效率,必须采用粒度细小、装填均匀的固定相。现采用湿法匀浆装柱技术,使用 $10\ \mu\text{m}$ 的微粒型的固定相已逐渐成为目前应用广泛的高柱效的填料。

高效液相色谱分析法的分类

高效液相色谱分析法根据分离机理的不同,可分为以下几种类型:液 - 固吸附色谱法、液 - 液分配色谱法、离子交换色谱法和空间排阻色谱法,简要讨论如下:

液 - 固吸附色谱法 (liquid - solid adsorption chromatography) 用吸附剂为固定相,溶剂为载液,根据各种物质吸附能力强弱的不同而分离。有二种硅胶固定相,一种是薄壳微珠,这是在直径约为 $30\sim 40\ \mu\text{m}$ 的玻璃微珠表面附上一层厚度约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的多孔硅胶吸附剂,传质速度快,装填容易,重现性好,但由于试样容量小,需配用高灵敏度的检测器。另一种是全多孔型硅胶微粒,是由纳米级硅胶微粒堆积而成的 $10\ \mu\text{m}$ 的全多孔型固定相,传质距离短,柱效高,柱容量并不小。近年来 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 的全多孔型硅胶微粒固定相应用广泛。

液固吸附色谱中的载液是各种不同极性的溶剂,常用的溶剂,按其极性减弱的顺序排列为:水、甲醇、乙醇、丙酮、二氧六环、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙醚、二氯甲烷、氯仿、苯、四氯化碳、环己烷、正己烷。为了获得合适极性的溶剂,常采用二元或多元混合溶剂作载液。

液 - 固吸附色谱法适用于分离质量中等的油性试样,对具有不同官能团的化合物和异构体有较高的选择性。缺点是非线性等温吸附,常引起色谱峰的拖尾现象。图 11 - 17 是有机氯农药的液固吸附色谱分析示例。

液 - 液分配色谱 (liquid - liquid partition chromatography) 以及键合相色谱 (chemically bonded phase chromatography) 固定相是由担体与其表面涂覆的一层固定液所组成,试样随载液流动时,在载液与固定液之间进行分配,从而使分配系数不同的各组分得到分离。液 - 液分配色谱除了可选用不同极性的固定液之外,还可改变载液的极性以达到良好的分离效果,这是和气相色谱法不同之处。在液 - 液分配色谱中,为避免固定液的流失,对于亲水性固定液,常采用疏水性的载液,因此载液的极性弱于固定液,是为正相液 - 液色谱。反之,若载液的极性强于固定液,则为反相液 - 液色谱,二者的出峰顺序恰好相反。

薄壳型微球和全多孔型硅胶微粒吸附剂也常用作液 - 液分配色谱的担体。常用的固定液只有极性不同的, - 氧二丙腈、聚乙二醇 - 400 和角鲨烷等几种。由于流动相通过色谱柱时,会使固定液逐渐流失,导致色谱柱的保留行为发生改变,柱效变坏。

图 11 - 17 有机氯农药的分析

1—艾氏剂 2—p, p - DDT 3—p, p - DDD 4— - 666 5—恩氏剂

图 11 - 17 的色谱条件:

固定相: 薄壳硅胶 Corasel (37 ~ 50 μm); 流动相: 正己烷; 色谱柱:50 cm \times 2.5 mm 内径; 流速: 1.5 mL \cdot min⁻¹; 检测器: 差示折光检测器

近年来发展的化学键合固定相,是通过化学反应把有机分子键合到担体硅胶表面游离的羟基上,以代替机械涂渍的液体固定相,很好地解决了固定相流失问题,为高效液相色谱分析开辟了广阔的前景。使用键合固定相,色谱柱稳定性好,寿命长;表面无液坑,比一般液体固定相传质快;可以键合不同的官能团,能灵活改变选择性。键合固定相还可应用于离子交换色谱法中。图 11 - 18 是环境监测中取代尿素除莠剂的分析色谱图,这是液 - 液分配色谱示例,包括反相键合相和正相键合相。

离子交换色谱法 (ion - exchange chromatography) 固定相为离子交换树脂,其上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的离子可以进行交换。各种离子根据它们对交换树脂亲和力的不同得以分离。

离子交换色谱法的固定相通常分为两种类型,一类以薄壳玻球为担体,在它表面涂以约 1% 的离子交换树脂。另一类是离子交换键合固定相,它是用化学反应把离子交换基团键合在担体表面。后一类又可分为键合薄壳型(担体是薄壳玻珠)和键合微粒硅胶型(担体是微粒硅胶)两种。键合微粒硅胶型是近年来出现的新型离子交换树脂,试样容量大,柱效高,室温下即可分离。

上述的离子交换树脂,也可分为强酸性与弱酸性的阳离子交换树脂和强碱性与弱碱性的阴离子交换树脂。由于强酸性和强碱性离子交换树脂比较稳定,适用的 pH 范围较宽,在液相色谱中应用较多。离子交换色谱法主要在水溶液中进行。

离子交换色谱法主要用来分离离子或可离解的化合物,它不仅应用于无机离子,如稀土

(a) 反相键合相色谱 (b) 正相键合相色谱

图 11 - 18 取代尿素除莠剂的分析

F—非草隆 M—灭草隆 D—敌草隆 L—立草隆 N—3,4 - 二氯苯基甲基正丁基脲

图 11 - 18 的色谱条件:

(a) 反相键合相色谱

色谱柱: C₈ 改性多孔硅质微球, 8.4 μm (25 × 0.46 cm); 流动相: 容积比 (甲醇:水) = 75:25; 流速: 2.0 mL·min⁻¹; 温度: 50 °C; 检测器: 紫外 254 nm; 试样: 25 μL, 每种组分的浓度均为 0.1 mg·mL⁻¹

(b) 正相键合相色谱

色谱柱: Zorbax - CN (氰基键合相), 6~8 μm (25 × 0.46 cm); 流动相: (四氢呋喃:己烷) = 20:80; 温度: 室温; 检测器: 紫外 254 nm

化合物和各种裂变产物的分离, 也成功地分离了氨基酸、核酸、蛋白质等, 因而在生化领域得到广泛应用。

关于离子交换分离法原理可参阅 § 13 - 4。

图 11 - 19 是阴离子交换色谱法分离的应用示例——多组分镇痛药的分析。

空间排阻色谱法 (steric exclusion chromatography) 以凝胶为固定相, 凝胶是一种经过交联, 而有立体网状结构的多聚体, 具有数纳米到数百纳米大小的孔径。当试样随流动相进入色谱柱, 在凝胶间隙及孔穴旁流过时, 试样中的大分子、中等大小的分子和小分子或直接通

图 11 - 19 多组分镇痛药的分析

1—可待因磷酸盐 2—咖啡因
3—非那西汀 4—阿司匹林
5—苯甲酸(内标) 6—苯巴比妥

图 11 - 19 的色谱条件:

固定相:强阴离子交换剂(SAX);流动相: $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 水溶液(pH 9.2);流速: $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;检测器:紫外 254 nm

图 11 - 20 聚苯乙烯相对分子质量分级分离

图 11 - 20 的色谱条件:

固定相:多孔硅胶微球 Zorbax 型(孔径约为 35 nm), $5 \sim 6 \mu\text{m}$;流动相:四氢呋喃;色谱柱: $250 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$;流速: $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;柱温: 60°C ;检测器:紫外光度检测器

过色谱柱,或进入某些稍大的孔穴,有的则能渗透到所有孔穴,因而它们在柱上的保留时间各不相同,最后使大小不同的分子可以分别被分离、洗脱,对同系物来说,洗脱体积是相对分子质量的函数,所以相对分子质量大小不同的组分将得到分离。图 11 - 20 是聚苯乙烯相对分子质量的分级分离图。

高效液相色谱仪

近年来由于高效液相色谱分析的迅速发展,其分析仪器的结构和流程已是多种多样,图 11 - 21 是典型的高效液相色谱仪的结构示意图。高效液相色谱仪一般具有贮液器、高压泵、梯度洗提装置、进样器、色谱柱、检测器、记录仪等部件。贮液器贮存的载液(常需预先脱气)由高压泵送至色谱柱入口,试液由进样器注入,随载液进入色谱柱进行分离。分离后的各个组分进入检测器,转变成相应的电信号,供给记录仪或数据处理装置。现将主要部件简单介绍如下。

图 11 - 21 高效液相色谱仪示意图

高压泵 由于高效液相色谱分析中固定相颗粒很小(直径约数微米),柱阻力很大,为了获得高速的液流,进行快速分离,必须有很高的柱前压。一般对高压泵要求压力达到 $150 \times 10^5 \sim 350 \times 10^5$ Pa,流量稳定,且压力平稳无脉动。

梯度洗提 又称梯度洗脱、梯度淋洗。在高效液相色谱分析中梯度洗提的作用与气相色谱分析中的程序升温相似。梯度洗提是按一定程序连续改变载液中不同极性溶剂的配比,以连续改变载液的极性,或连续改变载液的浓度、离子强度及 pH,借以改变被分离组分的分配系数,以提高分离效果和加快分离速度。

色谱柱 高效液相色谱法常用的标准柱型内径为 3.9 mm 或 4.4 mm,长为 15 ~ 30 cm 的直型不锈钢柱,填料的颗粒度为 5 ~ 10 μm ,柱效的理论塔板数约为 7 000 ~ 10 000。

固定相 须用湿法(也称匀浆法)装柱,即用合适的溶剂或混合溶剂作为分散介质,使填料微粒高度分散在其中形成匀浆,然后用高压将匀浆压入管柱中,以制成填充紧密、均匀的高效柱。

检测器 高效液相色谱要求检测器具有灵敏度高、重演性好、响应快、检测限低、线性范围宽、应用范围广等性能。目前应用较广的有紫外光度检测器、差示折光检测器、荧光检测器等数种,简单介绍如下:

(1) 紫外光度检测器(ultraviolet photometric detector):紫外光度检测器的作用原理是基于待测组分对特定波长紫外光的选择性吸收,比尔定律表达待测组分的浓度与吸光度的关系,图 11 - 22 所示是一种双光路结构的紫外光度检测器的光路图。光源(常用低压汞灯)1 发出的光,通过透镜 2 和遮光板 3 成为一对细小的平行光束,分别通过测量池 4 和参比池 5,然后用紫外滤光片 6 滤去非单色光,用双紫外光敏电阻 7 对输出信号进行检测,即可测得被测组分的浓度。检测波长一般选 254 nm 和 280 nm。

这种检测器的灵敏度很高,其最小检测浓度可达 $10^{-9} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;对温度和流速都不敏感,可用于梯度洗提;结构也较简单。因此几乎所有的高效液相色谱仪都备有紫外光度检测器。其缺点是不适用于对紫外光完全不吸收的试样,也不能使用对紫外光不透过溶剂如苯等。

近年来出现的光电二极管阵列检测器(photo - diode array detector)更是紫外可见光度检

图 11 - 22 紫外光度检测器光路图

1—低压汞灯 2—透镜 3—遮光板 4—测量池 5—参比池
6—紫外滤光片 7—双紫外光敏电阻

测器的一个重要进展,推进了色谱技术的发展和应⽤。

(2) 荧光检测器(fluorescence detector): 荧光检测器是利用许多物质在受到紫外光激发后能发射荧光的性质而制成的检测器。图 11 - 23 是典型的直角型滤色片荧光检测器的光路图。由卤化钨灯产生的 280 nm 以上连续的强激发光,经透镜和激发滤光片将光源发出的光分为所要求的谱带宽度并聚焦在流通池上。流通池中待测组分发射出的荧光与激发光夹 90°角射出,通过透镜聚焦和发射滤光片,照射在光电倍增管上而被检测。荧光检测器的灵敏度一般要比紫外光度检测器高 2 个数量级,选择性也好,但其线性范围较差。

图 11 - 23 直角型滤光片荧光检测器光路图

具有对称共轭结构的有机芳环化合物,在受到紫外光激发后,能辐射出比紫外光波长更长的荧光,都可用荧光检测器检测。如多环芳烃、黄曲霉素、维生素 B、卟啉类化合物,以及许多生物物质,包括某些代谢产物、药物、氨基酸、胺类、甾族化合物等等。某些不发射荧光的物质可通过化学反应,转变为能发射荧光的产物而得以检测。

图 11 - 24 偏转式差示检测器光路图

1—钨丝灯光源 2—透镜 3—滤光片 4—遮光板 5—反射镜 6—透镜
7—工作池 8—参比池 9—平面反射镜 10—平面细调透镜 11—棱镜 12—光电管

(3) 差示折光检测器(differential refractive index detector):差示折光检测器是利用连续测定工作池中试液折射率的变化,来测定试液浓度的检测器。溶有被测组分的试液和单纯载液之间折射率之差,和被测组分在试液中的浓度直接有关,因此可以根据折射率的改变,测定被测组分。

图 11 - 24 是一种偏转式差示折光检测器的光路图。光源 1 发射出的光线,由透镜 2 聚焦,经遮光板 4 的狭缝射出一条细窄光束,由反射镜 5 反射,经透镜 6 聚焦两次,透过工作池 7 和参比池 8,被平面反射镜 9 反射出来,成象于棱镜 11 的棱口上,然后光束被均匀分解为两束,到达左右两对称的光电管 12 上。如果工作池和参比池通过的都是纯载液,光束无偏转,左右两个光电管接受的能量相等,此时输出平衡信号;如果工作池中有被测组分通过,折射率改变,光束偏转,偏离棱口,两个光电管所接受的光束能量不等,输出信号(光束的偏转角)的大小即为被测组分浓度。红外隔热滤光片 3 可以阻止红外光通过,以免引起工作池和参比池发热,以保证工作系统热稳定性。平面细调透镜 10 用来调整光路系统的不平衡。

由于几乎每种物质都有不同折射率,因而都可用差示折光检测器来检测,灵敏度可达 $10^{-7} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。它的主要缺点是对温度的变化很敏感,温度控制精度应为 $\pm 10^{-3}$ 。由于溶剂组成改变所引起的折射率信号的改变,将完全淹没被测组分所产生的信号,因此这种检测器不能用于梯度洗脱。

由于科学技术的不断发展,试样愈来愈复杂,而提供的试样却很少。在如此严峻的要求下,近年来,色谱分析法也获得了喜人的进展,现择要简述三点:

(1) 以两种(或两种以上)测试手段相结合,取长补短而形成的联用技术进展很快,除前已提及的气相色谱 - 质谱(GC - MS)联用外,又出现色谱 - 核磁共振、液相色谱 - 质谱、液相色谱 - 连续光源原子吸收光谱、毛细管液相色谱 - 核磁共振和毛细管液相色谱 - 毛细管电泳等许多联用技术,这些新技术在解决新的分析课题(尤其是生命科学方面)中,发挥了重要作用。

(2) F. Regnier 提出二维(甚至多维)液相色谱技术,即通过第一色谱柱进行部分分离和解析后,再转入第二色谱柱作进一步分离,从而获得成千的色谱峰,这是过去难以想象的。

(3) 包括色谱仪在内的分析仪器的微型化已成为发展的必然趋势,人们已经普遍接受“小巧玲珑就是妙(small is beautiful)”的观点。当然纳米技术、生物芯片技术等的发展,也为实现分析仪器微型化提供了可能性。

思 考 题

1. 试按流动相和固定相的不同将色谱分析分类。
2. 简单说明气相色谱分析的优缺点。
3. 简单说明气相色谱分析的流程。
4. 试述气固色谱和气液色谱的分离原理,并对它们进行简单的对比。
5. 为什么气相色谱分析可以达到很高的分离效能?试讨论之。
6. 气液色谱固定相由哪些部分组成?它们各起什么作用?
7. 担体是一种惰性支持剂,用以承担固定液,对分离完全不起作用”。这种表述是否正确?试讨论之。
8. 简单说明两种评价固定液的办法。你认为哪一种评价方法比较合理?试讨论之。
9. 怎样选择固定液?
10. 欲使两种组分分离完全,必须符合什么要求?这些要求各与何种因素有关?
11. 色谱柱的理论塔板数很大,能否说明两种难分离组分一定能分离?为什么?
12. 范·弟姆特方程式主要说明什么问题?试讨论之。
13. 分离度 R 和相对保留值 r_{21} ,这两个参数中哪一个更能全面地说明两种组分的分离情况?为什么?
14. 在气相色谱分析中载气种类的选择应从哪几方面加以考虑?载气流速的选择又应如何考虑?
15. 柱温和汽化温度的选择应如何考虑?
16. 为什么进样速度要快?试样量的选择应如何考虑?
17. 什么是程序升温?什么情况下应采用程序升温?它有什么优点?
18. 毛细管色谱柱的特点是什么?试讨论之。
19. 什么是浓度型检测器?什么是质量型检测器?各举例说明之。
20. 简单说明热导池检测器的作用原理。如何提高它的灵敏度?
21. 简单说明氢火焰离子化检测器的作用原理。如何考虑其操作条件?
22. 简单说明电子捕获检测器的作用原理和应用特点。
23. 简单说明火焰光度检测器的作用原理和应用特点。
24. “用纯物质对照进行定性鉴定时,未知物与纯物质的保留时间相同,则未知物就是该

纯物质”。这个结论是否可靠？应如何处理这一问题？

25. 气相色谱分析的定性能力是比较差的,如何解决这个问题？

26. 为什么可以根据峰面积进行定量测定？峰面积如何测量？什么情况下可不用峰面积而用峰高进行定量测定？

27. 什么是绝对校正因子、相对校正因子？为什么一般总是应用相对校正因子进行定量计算？在什么情况下可以不用校正因子进行定量计算？

28. 相对校正因子如何测定？

29. 什么是内标法、外标法、归一化法？它们的应用范围和优缺点各有什么不同？

30. 高效液相色谱法的特点是什么？它和气相色谱法相比较,主要的不同点是什么？

31. 简单说明高效液相色谱分析的流程。

32. 什么是梯度洗提？它能起什么作用？

33. 高效液相色谱法可分为哪几种类型？简述其分离原理。

34. 什么是化学键合固定相？有什么优点？

35. 什么是正相色谱和反相色谱？

36. 高效液相色谱法常用哪几种检测器？简单说明它们的作用原理。

习 题

1. 色谱图上有两个色谱峰,它们的保留时间和峰底宽度分别为 $t_{R1} = 3 \text{ min}20 \text{ s}$ 、 $t_{R2} = 3 \text{ min}50 \text{ s}$, $W_{b(1)} = 2.9 \text{ mm}$, $W_{b(2)} = 3.2 \text{ mm}$ 。已知 $t_M = 20 \text{ s}$ 。纸速为 $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。求这两个色谱峰的相对保留值 r_{21} 和分离度 R 。

答:1.17;1.64

2. 分析某试样时,两种组分的相对保留值 $r_{21} = 1.16$,柱的有效塔板高度 $H = 1 \text{ mm}$,需要多长的色谱柱才能将两组分完全分离(即 $R = 1.5$)？

答:2 m

3. 测得石油裂解气的色谱图(前面四个组分为经过衰减 1/4 而得到),经测定各组分的 f 值和从色谱图量出各组分的峰面积分别如下:

出峰次序	空气	甲烷	二氧化碳	乙烯	乙烷	丙烯	丙烷
峰面积	34	214	4.5	278	77	250	47.3
校正因子 f	0.84	0.74	1.00	1.00	1.05	1.28	1.36

用归一化法求各组分的质分数。

答:空气 4.88% ; 甲烷 27.0% ; 二氧化碳 0.77% ; 乙烯 47.5% ;
乙烷 3.45% ; 丙烯 13.7% ; 丙烷 2.75%

4. 有一试样含有甲酸、乙酸、丙酸及不少水、苯等物质。称取试样 1.055 g,以环己酮作内标,称取 0.1907 g 环己酮加到试样中,混合均匀后,吸取此试液 3 μL 进样,得到色谱图,从色谱图上测量出各组分峰面积。已知 S 值:

	甲酸	乙酸	环己酮	丙酸
峰面积	14.8	72.6	133	42.4
响应值 S	0.261	0.562	1.00	0.938

求甲酸、乙酸、丙酸的质量分数各为多少？

答：甲酸 7.7%；乙酸 17.6%；丙酸 6.1%

5. 在测定苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯的峰高校正因子时，称取如下表所列质量的各组分的纯物质。在一定色谱条件下，所得色谱图上各种组分色谱峰的峰高分别如下：

	苯	甲苯	乙苯	邻二甲苯
质量/ g	0.5967	0.5478	0.6120	0.6680
峰高/ mm	180.1	84.4	45.2	49.0

以苯为标准，求各组分的峰高校正因子。

答： $f_{\text{苯}} = 1.00$ ； $f_{\text{甲苯}} = 1.96$ ； $f_{\text{乙苯}} = 4.09$ ； $f_{\text{邻二甲苯}} = 4.11$

6. 测定氯苯中的微量杂质苯、对二氯苯、邻二氯苯时，以甲苯为内标，先用纯物质绘制标准曲线，得如下数据。试根据这些数据绘制峰高比与质量比之间的关系曲线。

编号	甲苯	苯		对二氯苯		邻二氯苯	
	质量/ g	质量/ g	峰高比	质量/ g	峰高比	质量/ g	峰高比
1	0.0455	0.0056	0.234	0.0325	0.080	0.0243	0.031
2	0.0460	0.0104	0.424	0.0620	0.157	0.0420	0.055
3	0.0407	0.0134	0.608	0.0848	0.247	0.0613	0.097
4	0.0413	0.0207	0.838	0.1191	0.334	0.0878	0.131

在分析未知试样时，称取氯苯试样 5.119 g，加入内标 0.0421 g，测得色谱图，从图上量取各色谱峰的峰高，并求得峰高比如下。求试样中各杂质的质量分数。

苯与甲苯峰高之比值 = 0.341

对二氯苯与甲苯峰高之比值 = 0.298

邻二氯苯与甲苯峰高之比值 = 0.042

答：苯 0.15%；对二氯苯 2.61%；邻二氯苯 0.56%

7. 以气相色谱法分析肉类试样，称取试样 3.85 g，用有机溶剂萃取其中的六氯化苯，提取液稀释到 1000 mL。取 5 μL 进样得到六氯化苯的峰面积为 42.8 mm^2 。同时进 5 μL 六氯化苯的标准样，其浓度为 0.500 $\mu\text{g}\cdot 10\text{ mL}^{-1}$ ，得峰面积为 58.6 mm^2 ，计算该肉类试样中六氯化苯的含量，以 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 表示之。

答: $9.49 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

8 含农药 2,4 - 二氯苯氧醋酸 (2,4 - D) 的未知混合物, 用气相色谱分析。称 10.0 mg 未知物, 溶解在 5.00 mL 溶剂中; 又称取四份 2,4 - D 标样, 亦分别溶于 5.00 mL 溶剂中, 同样进行分析, 获得下列数据。计算未知混合物中 2,4 - D 的质量分数。

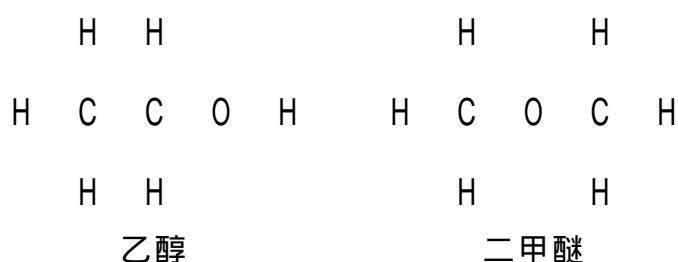
2,4 - D/ ($\text{mg}\cdot 5\text{mL}^{-1}$)	2.0	2.8	4.1	6.4	未知物
进样量/ μL	5	5	5	5	5
峰面积/ cm^2	12	17	25	39	20

答: 33.0 %

波谱分析法简介 (Spectroscopic Methods)

- § 12 - 1 红外光谱
- § 12 - 2 核磁共振波谱
- § 12 - 3 有机质谱
- § 12 - 4 波谱的综合利用

有机化合物数目庞大,种类繁多,但绝大部分仅由 C、H、O、N、S、P 和卤素等少数元素组成。这主要因为有机化合物的性质不仅取决于组成其原子的种类及数量,还与这些组成原子的连接次序、空间位置有关,即存在同分异构现象。例如,分子式同为 C_2H_6O 的乙醇和二甲醚就是因具有不同的结构而性质完全不同的两种化合物。



因此,有机化合物结构分析是有机分析的重要任务之一。早期的有机化合物结构分析依靠化学方法,即利用有机物的化学性质和合成途径获得结构信息。对于比较复杂的分子,不仅费时、费力和需要较多的试样,而且有时还不能得到确切的结论。20 世纪 50 年代以来,仪器分析方法有了很大进展,由于仪器分析方法具有分析速度快,所需试样少,获得信息可靠等优点,在实际工作中逐步取代了化学方法,成为有机物结构分析的强有力工具,其中又以红外光谱、紫外光谱、核磁共振波谱和质谱应用最为普遍。为此,本章将简要介绍红外光谱、核磁共振波谱和质谱基本原理和应用。

§ 12 - 1 红外光谱

分子能选择性吸收某些波长的红外光,而引起分子中振动能级和转动能级的跃迁,检测红外光被吸收的情况可得到物质的红外吸收光谱(infrared absorption spectroscopy, IR)。红外光谱又称分子振动光谱或振转光谱。红外光谱具有特征性强、适用范围宽、操作简便等优点,是有机物结构分析最常用的方法之一。有机物大部分基团的振动频率出现在 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) 的中红外区,所以红外光谱通常所指的是中红外光谱。

红外光谱通常以百分透光度 - 频率曲线表示。谱图的横坐标为频率(波数 / cm^{-1}),纵坐标为透光度(% transmission, T)。早期谱图的横坐标也有用波长(/ μm) 表示的。波数(wave number)与波长的关系为 (cm^{-1}) = $1 \times 10^4 / (\mu\text{m})$ 。当某一波长的红外光被分子吸收时,透过试样的光强度减弱,因此记录得到的红外光谱图上是一个倒峰,如图 12 - 1 所示。

图 12 - 1 异丁醇的红外光谱图

基本原理

分子内以化学键相连接的各个原子,在各自的平衡位置作微小振动。振动方式可分为伸缩振动和弯曲振动(或称变形振动)。前者是指原子沿化学键方向往复运动,振动时键长发生变化;后者是指原子垂直于化学键方向的振动,振动时键角发生变化。根据振动时原子所处的相对位置还可将这两种振动分为若干不同的类型。图 12 - 2 列出了二氧化碳的振动类型和频率。

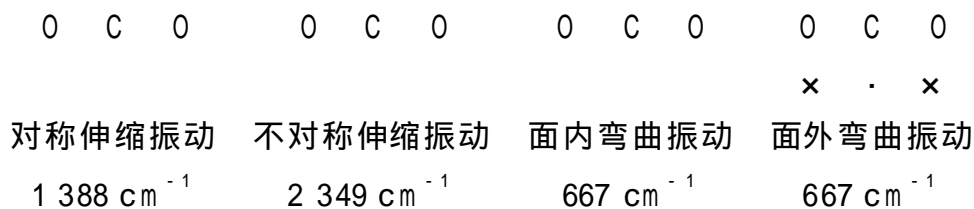


图 12 - 2 二氧化碳的振动类型及振动频率

图 12 - 2 中,“·”表示该原子沿纸面运动;“×”表示氧原子垂直于纸面向纸内运动,“·”则表示碳原子垂直于纸面向纸上运动。

不同基团有不同的振动频率。由经典力学可导出双原子分子的分子振动方程式(12 - 1)。该式表明了影响伸缩振动频率的因素。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (12 - 1)$$

式中: ν 为基团振动频率(cm⁻¹); c 为光速(2.998 × 10¹⁰ cm·s⁻¹); k 为连接原子的化学键力常数(N·cm⁻¹); μ 为基团中原子的折合质量(g);若组成基团的两个原子质量分别为 m_1 和 m_2 ,则

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

由式(12 - 1)可知,影响基团振动频率的直接因素是化学键的强度和基团的折合质量。随着化学键强度增加,基团振动频率将增大,如碳碳键的力常数按单键、双键、三键的顺序递增,其伸缩振动频率以同样的顺序增大,分别出现在 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,680\text{ cm}^{-1}$ 及 $2\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近;随着基团原子折合质量增大,振动频率减小。如 C—H 基团 $\mu = 1$,其伸缩振动频率约为 $3\,000\text{ cm}^{-1}$,处于高频区,同样是单键的 C—C 基团, $\mu = 6$,伸缩振动频率则约为 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 。此外,基团振动频率还与分子的结构因素及化学环境有关。

当红外光照射分子时,若分子中某个基团的振动频率恰好等于照射光的频率,两者就会发生共振,光的能量通过分子偶极矩的变化传递给分子,分子的振幅加大,即振动能量增大,由原来的振动基态跃迁到振动激发态。偶极矩没有变化的振动,如 CO_2 对称伸缩振动,不能吸收光能,是红外非活性的。检测红外光被吸收的情况就可以获得该化合物的红外光谱。分子中有若干个基团,同一个基团又有若干个不同频率的振动方式,因此在光谱图的不同频率位置会出现许多个吸收峰。根据吸收峰的位置可以推测基团的类型。

为了便于研究,将红外光谱区划分为四个区域。 $4\,000 \sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 是含氢基团伸缩振动区, $2\,500 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 是三键和累积双键伸缩振动区, $2\,000 \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 是双键伸缩振动区,这三个区域又通称为基团特征频率区,因为该区域中的吸收峰基本上与化合物中的基团一一对应,特征性强,它能用于确定化合物中是否存在某些官能团。例如,在双键区 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 左右出现强吸收峰,说明被测物中含有羰基;如果在 $2\,000 \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 区域没有吸收峰,则说明被测物中不含有羰基、苯环等双键基团。第四个区域位于 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 以下,吸

图 12 - 3 有机物主要官能团在红外光谱中的大致分布

收峰主要来自各种单键伸缩振动和含氢基团的弯曲振动,数量多而特征性差,但对分子整体结构十分敏感,犹如人的指纹,因而又称为指纹区,一般用于与标准红外谱图比较,以确认被测物质分子的结构。

图 12 - 3 列出有机物主要官能团在红外光谱中的大致分布,详细信息可查阅有关资料。

红外光谱仪

红外光谱仪分为色散型(称为红外分光光度计)和傅里叶变换两大类。图 12 - 4 是常见的双光束红外分光光度计的原理图。由光源发出的红外连续光经过一组反射镜分成两束相互平行、等强度的红外光,称为测量光束和参比光束。它们分别通过试样池和参比池,进入单色器。单色器中有一个以一定速度转动的半圆镜,使二光束交替通过,并投射到光栅上色散成具有一定带宽的一组单色光。转动光栅,可使不同波长的单色光依次到达检测器。当测量光束中部分光被试样吸收时,两束光的强度不相等,检测器便检测到一个交变信号。该信号被解调、放大后驱动一个伺服电机,带动光楔移动插入参比光束,遮挡住部分参比光,使两束光强度重新平衡。光楔与记录笔同步移动,记录下一个吸收峰。测量光束被吸收得越多,光楔插入参比光束越多,记录笔的移动距离越大,吸收峰就越强。同时,记录纸的移动与光栅转动同步,这样,就在记录纸上直接绘出纵坐标为 $T/\%$,横坐标为波数 的红外吸收光谱。

图 12 - 4 双光束红外分光光度计的原理图

傅里叶变换红外光谱仪(fourier transform infrared spectrometer,简称 FT - IR)是新一代红外光谱仪。它的结构和工作原理(见图 12 - 5)与色散型仪器完全不同。由光源发出的光经过干涉仪转变成干涉光,干涉光包含了光源发出的

所有波长光的信息。当它通过试样池时,某一些波长的光被试样吸收,而携带了试样的信息。检测器检测到的是试样的干涉图,经过计算机进行傅里叶变换后得到通常的红外光谱图。FT - IR 与色散型仪器相比,具有扫描速度快、灵敏度高、分辨率和波数精度高、光谱范围宽等许多优点,因此傅里叶变换红外光谱仪的发展迅速,已逐步取代色散型仪器。

图 12 - 5 FT - IR 原理框图

红外光谱的应用

有机物的红外光谱有鲜明的特征性。组成分子的原子、化学键性质、基团的连接次序和空间位置的不同都会在光谱图上显示出来。因此红外光谱适合于定性鉴定和结构分析。

定性鉴定的方法主要是谱图比较,如果两个化合物不仅基团特征频率区,而且指纹区的吸收峰位置、形状、强度都一致,一般可以判断这两个化合物结构相同。这种比较可以在待测物与纯物质的谱图之间进行,也可以在待测物谱图与红外标准谱图之间进行。现代红外光谱仪备有标准谱库和计算机检索软件,非常容易进行标准谱图的检索。

在结构分析中,红外光谱的主要作用是利用基团特征频率区的吸收峰确定官能团。由于每个基团在分子中都处于特定环境,它周围的原子或其他基团可通过诱导或共轭等电子效应、空间效应以及氢键作用等影响它的化学键强度,从而使该基团频率即吸收峰位置发生位移。利用谱峰位移可以推测基团连接次序和空间位置等分子结构信息。对于较为复杂的有机物,单凭红外光谱解析很难完成未知物的结构分析任务,一般需应用质谱、核磁共振谱等其他光谱数据。

红外光谱也能用于定量分析。与其他吸收光谱一样,定量分析的依据是朗伯 - 比尔定律。但因灵敏度低等原因,红外光谱定量分析的应用远不如定性分析和结构鉴定。

§ 12 - 2 核磁共振波谱

核磁共振波谱法 (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) 是又一种有机物结构分析的重要方法, 其中最常用的是氢核磁共振波谱 (^1H NMR) 和碳 - 13核磁共振波谱 (^{13}C NMR)。这里简要介绍核磁共振的原理和 ^1H NMR 应用。

基本原理

1. 核磁共振现象

自旋量子数 $I \neq 0$ 的原子核具有自旋现象, 称为自旋核, 其自旋角动量的大小为 p 。由于原子核带正电荷, 自旋时还产生核磁矩, 大小为 μ 。当自旋核处于外磁场 B_0 中, 外磁场和核磁矩之间的作用力使原来简并的能级分裂成 $2I + 1$ 个磁能级。氢原子核 (也称质子, 常用 ^1H 表示氢核) $I = 1/2$, 则裂分成 2 个磁能级, 它们的能级差为

$$E = \frac{h}{2} B_0 \quad (12 - 2)$$

式中: B_0 为磁感应强度; γ 为氢原子核的旋磁比, 等于 μ/p ; h 为普朗克常量。两个能级分别代表 ^1H 的两种自旋状态 $m = +1/2$ 和 $m = -1/2$ (m 为磁量子数)。如果在垂直于 B_0 的方向施加频率为射频区域的电磁波 (即无线电波) 作用于 ^1H , 而其能量正好等于能级差 E , ^1H 就能吸收电磁波的能量, 从低能级跃迁到高能级, 这就是核磁共振现象。此时外加电磁波的频率 ν 为

$$\begin{aligned} h\nu &= E = \frac{h}{2} B_0 \\ \nu &= \frac{1}{2} B_0 \quad (12 - 3) \end{aligned}$$

2 化学位移

处于分子中的氢核外有电子云, 在外磁场 B_0 的作用下, 核外电子云产生一个方向与 B_0 相反, 大小与 B_0 成正比的感应磁场 (见图 12 - 6)。该感应磁场对原子核起屏蔽作用, 使原子核实际所受到的

图 12 - 6 核外电子云的屏蔽作用

磁感应强度减小。在分子中处于不同环境的 ^1H ,例如在 CH_3 、 OCH_3 或 OH 基团中的 ^1H ,由于核外电子云密度的差别,实际受到 B_0 的作用不同,共振频率随之改变。核外电子云的屏蔽作用大小可用屏蔽常数(shielding constant)表示,则式(12 - 3)修正为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} B_0 (1 - \sigma) \quad (12 - 4)$$

核外电子云密度愈大, σ 值愈大,核实际受到的外磁场作用愈小,核的共振频率就愈低。这种因 ^1H 所处化学环境不同而造成的共振频率的变化称为化学位移(chemical shift)。

因不同化学环境而产生的 ^1H 共振频率的差别非常小,大约只有 ^1H 共振频率的百万分之十几。想要准确测定如此小的差别很困难,所以实际测量的是相对于某个标准物质共振频率的差值,为此定义化学位移值为

$$\delta = \frac{\nu_{\text{试样}} - \nu_{\text{标准物}}}{\nu_{\text{标准物}}} \times 10^6 \quad (12 - 5)$$

式中: δ 为化学位移值,是量纲为一的值, $\nu_{\text{试样}}$ 和 $\nu_{\text{标准物}}$ 分别是试样和标准物的共振频率。常用的标准物是四甲基硅烷(tetramethyl silane, TMS)。按国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)规定:TMS的化学位移值为零,位于谱图的右边。由于硅的电负性比碳小,TMS中的 ^1H 核外电子云密度比一般有机物的 ^1H 大,即屏蔽常数大,共振频率低。所以大多数有机物的化学位移为正值,在谱图上处于TMS的左边。

影响 ^1H 化学位移的主要因素是相邻基团的电负性、非球形对称电子云产生的磁各向异性效应、氢键以及溶剂效应等。现有许多计算各种化学环境 ^1H 化学位移值的经验公式和数据。图12 - 7为各种不同化学环境中 ^1H 的化学位移范围。更详细的资料读者可查阅有关书籍。

3 自旋耦合和自旋裂分

自旋核相当于一个小磁铁,能产生一个微小磁场 B 。处于外磁场 B_0 作用下的 ^1H 有两种不同取向,当 $m = +1/2$ 取向时,产生的 B 与 B_0 方向相同; $m = -1/2$ 取向时, B 与 B_0 方向相反。因此相邻核受到的实际磁场又发生微小的变化,共振频率不再符合式(12 - 4),而应进一步修正为

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{2\pi} [B_0 (1 - \sigma) + B] \\ \nu_2 &= \frac{1}{2\pi} [B_0 (1 - \sigma) - B] \end{aligned} \quad (12 - 6)$$

图 12 - 7 各种不同化学环境¹H 的化学位移范围

其含义为,某种¹H_A当邻近没有其他¹H存在时,它的共振频率为 ν_0 ,当邻近有一个其他核¹H_B时,它的共振频率改变为 ν_1 和 ν_2 ,也就是说谱图上原来位置的吸收峰消失,在其左右各产生一个峰。同时¹H_A对¹H_B也会产生类似的作用。这种磁核之间的相互作用称为自旋 - 自旋耦合(spin - spin coupling),吸收峰产生裂分的现象称为自旋裂分。

对于¹H NMR,通过相隔三个化学键的耦合(即邻碳上的氢耦合)最为重要。自旋裂分符合 $2nI + 1$ 规则,对于 $I = 1/2$ 的¹H而言,可简化为 $n + 1$ 规则,即当被测氢核¹H_A邻近有 n 个相同的其他氢核¹H_B时,¹H_A的核磁吸收信号显示出 $n + 1$ 重峰,这些峰的强度比符合二项式 $(a + b)^n$ 展开式的系数比。裂分峰之间的裂距表示磁核之间相互作用的程度,称作耦合常数(coupling constant),用 J 表示,单位为 Hz。耦合常数是一个重要结构参数。

核磁共振谱图及其提供的信息

核磁共振谱图能提供三方面信息,现以乙苯的 $^1\text{H NMR}$ (图 12 - 8)为例加以说明。

1. 化学位移值(即吸收峰的位置)

化学位移值能提供基团的类型以及所处化学环境的信息。因为乙苯中甲基没有与电负性较强的基团直接相连,所以其吸收峰出现在靠近 TMS 处,为 1.2;亚甲基与苯环相连,受其影响 ^1H 的化学位移为 2.5;环状共轭电子云的各向异性效应使苯环上的 ^1H 信号位于 7 左右。

2 自旋裂分和耦合常数

自旋裂分和耦合常数能提供基团与基团连接的次序及空间位置的信息。例如图 12 - 8 中,甲基是一个三重峰,说明与它相邻的基团含有两个 ^1H ,即亚甲基(CH_2);而 2.5 处的亚甲基是四重峰,说明与它相连的基团中有 3 个相同的 ^1H ,即甲基(CH_3)。这种三重峰和四重峰的组合说明分子中有乙基存在。

3 积分曲线高度比

从图 12 - 8 还可以看到吸收信号处的台阶形曲线,这是 $^1\text{H NMR}$ 谱图提供的第三个信息——积分曲线。每个台阶的高度代表它们对应峰的峰面积,这些台阶高度的整数比相当于产生吸收峰的各个基团中氢核数目之比。图中从右到左为 3 : 2 : 5。这再一次证明了它们依次为甲基(含 3 个氢原子)、亚甲基(含 2 个氢原子)以及单取代苯(含 5 个氢原子)。

图 12 - 8 乙苯的核磁共振氢谱

由此可见,根据 $^1\text{H NMR}$ 谱图提供的三方面信息,可以推测有机物结构。学习了这一部分后,读者自己可以推测一下甲苯的 $^1\text{H NMR}$ 谱图。

核磁共振波谱仪

核磁共振波谱仪的型号、种类很多。按产生磁场的方式不同,分为永久磁铁、电磁铁和超导磁体三种;按磁感应强度不同,所用的高频电磁波可分为 60 MHz(相对于磁感应强度 $B_0 = 1.4092 \text{ T}$)、100 MHz ($B_0 = 2.3500 \text{ T}$), 200 MHz ($B_0 = 4.700 \text{ T}$) 仪器等;根据高频电磁波的来源不同,又分为连续波和脉冲波傅里叶变换两种仪器。

图 12 - 9 是连续波核磁共振波谱仪的结构示意图。其中,磁铁提供静磁场 B_0 。磁核在 B_0 作用下裂分成为 $2I + 1$ 个磁能级。射频振荡器和射频线圈提供磁能级跃迁所需的能量。扫描发生器和扫场线圈,逐渐改变磁场强度使处于不同化学环境¹H 依次发生共振。接收线圈和射频接收器用来检测被测试样吸收后的射频信号(高频电磁波)。测定时,试样和标准物(TMS)须用氘代溶剂或四氯化碳等不含氢原子的溶剂溶解后放入试样管中。有一个转子带动试样管旋转,使试样分子受到的磁感应强度更为均匀。

图 12 - 9 连续波核磁共振波谱仪结构示意图

- 1—磁铁 2—扫场线圈 3—射频振荡器
4—射频接收和放大器 5—试样管
6—记录仪或示波器

§ 12 - 3 有机质谱

质谱法 (mass spectrometry, MS) 是分离和记录离子化的原子或分子的方法。以有机化合物为研究对象的质谱法称为有机质谱法。它能提供有机物的相对分子质量、分子式、所含结构单元及连接次序等信息,是有机物结构分析的最重要工具之一。

基本原理

以某种方式使有机分子电离、碎裂,然后按质荷比大小把各种离子分离,检测它们的强度,并排列成谱,这种方法称为质谱法。按离子质荷比排列成的谱图就是质谱图(见图 12 - 10),质谱图的纵坐标为离子相对强度,横坐标是离子质荷比 (mass_charge ratio, m/z),即离子质量 m (以相对原子量单位计) 与其所

带电荷 z (以电子电量为单位计) 之比, 例如甲基离子 (CH_3^+) 的质荷比为 15。常规质谱主要研究正离子。

图 12 - 10 二氯甲烷的电子轰击质谱

用于检测有机化合物质谱的仪器称为质谱仪。质谱仪由离子源、质量分析器、离子检测器、进样系统和真空系统五个部分组成(见图 12 - 11), 另外还配有控制系统和数据处理系统。试样由进样系统导入离子源, 在离子源中被电离和碎裂成各种离子, 离子进入质量分析器, 按质荷比大小被分离后依次到达检测器, 检测到的信号经数据处理成为质谱图或以质谱数据表的形式输出。整个仪器必须在高真空条件下工作。以下简要讨论离子源及质量分析器的作用原理。

图 12 - 11 质谱仪的结构示意图

1. 试样的电离

试样在离子源中电离。离子源 (ion source) 是质谱仪的核心部件之一。电子轰击 (electron impact, EI) 离子源是通用的常规离子源。它利用灯丝加热时产生的热电子与气相中的有机分子相互作用 (“轰击”), 使分子失去价电子, 电离成为带正电荷的分子离子。如果分子离子的内能较大, 就可能发生化学键的断裂, 生成碎片离子。图 12 - 12 是有机分子在质谱仪离子源中电离和碎裂的示意图, ABCD 表示由若干个基团组成的有机分子。

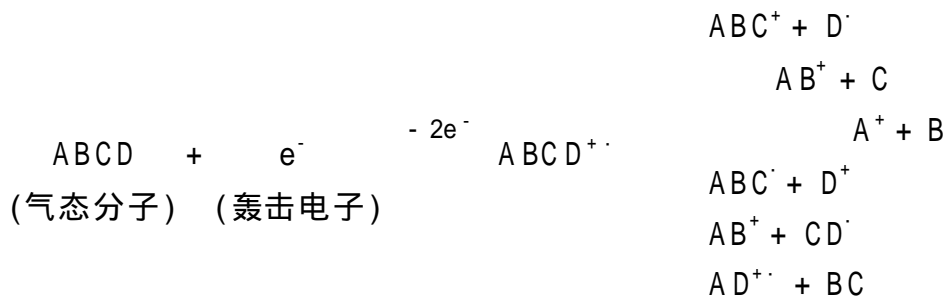


图 12 - 12 电子轰击电离和碎裂示意图

2 离子的分离

质量分析器 (mass analyzer) 是质谱仪的另一个核心部件, 它的作用是将离子按质荷比分离。有多种方法可完成这一任务, 在此仅以单聚焦磁偏转质量分析器 (见图 12 - 13) 为例作一简单说明。

图 12 - 13 单聚焦磁偏转质量分析器的原理图

在离子源中的离子具有势能 (eV), 当它受到离子加速电压 V 被拉出离子源时, 势能全部转化为动能 ($mv^2/2$), 即

$$eV = mv^2/2 \quad (12 - 7)$$

式中: e 为电子电荷, V 为加速电极的电压, m 为离子质量, v 为离子运动的线速度。

当离子进入磁场, 受到磁场力 (Hev) 作用作圆周运动。此时磁场力 (向心力) 与离心力相等, 即

$$Hev = mv^2/R \quad (12 - 8)$$

式中: H 为磁场强度, R 为离子圆周运动的半径, e 、 m 和 v 同式 (12 - 7)。

将式 (12 - 8) 整理后代入式 (12 - 7) 得到

$$m/e = H^2 R^2 / 2V \quad (12 - 9)$$

这就是磁偏转质谱仪的基本方程。由方程可知,若保持 V 和 R 不变,依次改变磁场强度 H (扫描磁场)可以使不同质荷比离子依次通过磁场到达检测器。

质谱离子的类型及提供的结构信息

有机分子经电子轰击电离后,将产生多种离子,其中最重要的是分子离子、同位素离子和碎片离子,它们的质荷比及相对强度提供有机物丰富的结构信息。

1. 分子离子

分子失去一个价电子后生成的正离子称为分子离子,通常用 M^+ 表示。图 12 - 10 中 m/z 84 离子就是二氯甲烷的分子离子。分子离子是质谱图中最重要的离子,其一,它的质荷比就等于化合物的相对分子量(下文简称为分子量),因此,通过确定质谱图上的分子离子可测定化合物的分子量;其二,它的相对强度表明分子的稳定性程度,由此可以推测化合物的类型;其三,谱图中所有碎片离子都是由分子离子碎裂而产生的。

分子离子必须是质谱图中质荷比最大的离子(除同位素离子外),但质荷比最大的离子不一定是分子离子。因为大分子、强极性或者多官能团化合物在电子轰击时可能全部碎裂成为碎片离子。这时必须用特殊实验技术才能测定分子量。

2 同位素离子

组成有机化合物的常见元素中,除了¹⁹F、³¹P 和¹²⁷I 之外,其他都有一个以上的稳定同位素,它们的相对丰度是恒定的,如表 12 - 1 所示。这些同位素都能在质谱中得到显示。例如甲烷的质谱中可以看到 m/z 16 和 17 两个峰,分别对应¹²C¹H₄ 和¹³C¹H₄,它们的强度比约为 100 : 1.1(因为¹²C 和¹³C 的丰度比约为 100 : 1.1)。前者是分子离子,后者则称为同位素离子。氢也有同位素,但²H 的丰度仅是¹H 的 0.015%,因此只有当分子中有许多个氢原子时,才会对谱图有明显的影响。分子离子和同位素离子的相对强度可以用 $(a + b)^n$ 来计算,其中 a 是轻同位素(A)的相对丰度, b 是重同位素(A + 1 或 A + 2)的丰度, n 是分子中该同位素原子个数。例如仅考虑碳同位素的话,丙烷有¹²C₃¹H₈ (M , m/z 44)、¹²C₂¹³C¹H₈ ($M + 1$, m/z 45)、¹²C¹³C₂¹H₈ ($M + 2$, m/z 46)、¹³C₃¹H₈ ($M + 3$, m/z 47)四种离子,它们的相对强度比为下述二项展开式的各项值之比:

$$(100 + 1.1)^3 = 10^6 + 3.3 \times 10^4 + 3.6 \times 10^2 + 1.21$$

表 12 - 1 有机化合物中常见元素的稳定同位素及丰度

同位素 A	丰度/ %	同位素 A + 1	丰度/ %	同位素 A + 2	丰度/ %
¹ H	100	² H	0.015		
¹² C	100	¹³ C	1.1		
¹⁴ N	100	¹⁵ N	0.37		
¹⁶ O	100	¹⁷ O	0.04	¹⁸ O	0.2
²⁸ Si	100	²⁹ Si	5.1	³⁰ Si	3.4
³² S	100	³³ S	0.8	³⁴ S	4.4
³⁵ Cl	100			³⁷ Cl	32.5
⁷⁹ Br	100			⁸¹ Br	98

与第一项相比,最后两项可以忽略,所以 M 与 $M + 1 = 100 : 3.3$ 。另外有一些元素,如氯、溴等有丰富的 $A + 2$ 同位素,它们在质谱图中出现特征的同位素离子峰形,非常容易判断分子中是否含氯或溴以及含几个这样的原子。例如二氯甲烷分子中含 2 个氯原子,其质谱图分子离子区域出现 m/z 84、86、88 三个离子,相对强度约为 9 : 6 : 1(见图 12 - 10),它们分别对应 $^{12}\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2$ 、 $^{12}\text{C}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 和 $^{12}\text{C}_2^{37}\text{Cl}_2$ 。因此,根据分子离子和它的同位素离子质量和相对强度可以推测有机物中含有元素的种类和原子个数,当分子量不大时还能推测出分子式。

3 碎片离子

在电子轰击电离时,生成的分子离子有很高的能量,处于激发态,所以会使其中的一些化学键断裂,产生质量较低的碎片,其中带正电荷的碎片就叫做碎片离子。碎片离子的质荷比和相对强度可用于推测有机物的结构。可用一个通俗的比方来说明碎片离子在有机物结构解析方面的作用:设想一个精巧的花瓶被弹弓射出的石子打碎了,假如小心收集这些碎片,这个花瓶就可以重新拼构起来。花瓶好比有机分子,它被打碎的过程犹如电子轰击电离,收集碎片就是将离子按质荷比分离检测。在详细研究质谱碎裂规律基础上,就能解析谱图,完成重拼花瓶(有机分子)。每一个有机分子都有独特的、可以重复的碎裂方式,不同分子得到不同质荷比和相对强度的碎片离子,所以我们可以区别它们。

综上所述,质谱可提供有机物分子量、分子式、分子所含基团及连接次序等结构信息。

§ 12 - 4 波谱的综合利用

前面三节简要介绍了红外光谱、核磁共振氢谱和质谱的最基本的知识,下面通过一个未知物结构解析实例,讨论它们的综合利用。图 12 - 14 是某一未知物的质谱(MS)、红外光谱(IR)、与核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$),根据这三张谱图进行结构解析的步骤如下:

1. 确定分子量和分子式

由 MS 图可知未知物的分子离子质荷比为 86,即分子量为 86;从分子离子(m/z 86)与 $M + 1$ 同位素离子(m/z 87)的相对强度比可推测该分子中可能有 5 个碳原子,从 $^1\text{H NMR}$ 的积分曲线高度比可知该分子中有 10 个氢原子,它们的原子量总和为 70,与分子量的差值为 16,所以剩余的只可能是一个氧原子。由此可确定该化合物的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 。

2 计算分子的不饱和度 f

所谓不饱和度是指分子中所有的环和双键数目之总和(一个三键相当于两个双键)。例如,环己烷和乙烯的不饱和度 f 均为 1;乙炔的 f 为 2;苯环有三个双键和一个环,所以 $f = 4$ 。不饱和度的计算通式如下:

$$f = 1 + n_4 + 1/2(n_3 - n_1) \quad (12 - 10)$$

式中: n_1 、 n_3 和 n_4 分别为分子中一价、三价和四价原子的数目。

本题中, $f = 1 + 5 + 1/2(0 - 10) = 1$ 。

3 确定结构单元

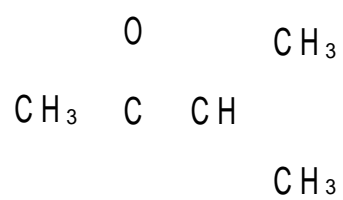
从 IR 的双键区 1720 cm^{-1} 附近的强吸收峰可知该化合物含有羰基。这与上面推测分子式中有一个氧原子以及不饱和度为 1 相符。从 $^1\text{H NMR}$ 的吸收峰数目和对应的积分曲线比可知该化合物有三种不同的氢原子,其中 δ 为 1 附近有 6 个氢核的双重峰说明有两个化学环境相同的 CH_3 ,结合考虑 δ 为 2.6 附近 1 个氢核的多重峰,表明分子中有一个异丙基结构;剩下 δ 为 2 附近的三个氢核单峰表明有一个孤立的 CH_3 。

这样已确定的三个结构单元的原子总和与分子式相符。

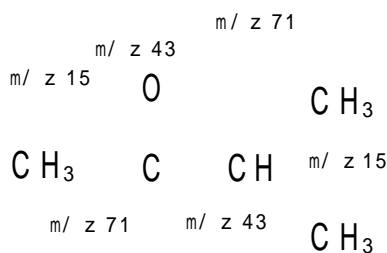
4 列出可能结构,并进行验证

将确定的结构单元按化学价键理论要求,排列出可能结构,然后逐一进行验证,排除其中不合理的,必要时还应对照标准谱图。在本例中只有一种可能结构如下:

图 12 - 14 未知物的质谱(a)、红外光谱(b)和核磁共振氢谱(c)



验证: MS 主要断裂及生成的离子如下所示。与 MS 图对照, 主要碎片离子相符。



用 ^1H NMR 化学位移经验计算公式计算每种 ^1H 的化学位移, 并验证自旋裂分及 ^1H 个数:

(1) CH_3 (与 C—O 相连): $\delta = 2.1$, 单峰, 3 个氢;

(2) CH_3 (与 CH 相连): $\delta = 1.2$, 两重峰, 3 个氢;

(3) CH: $\delta = 2.5$, 七重峰, 1 个氢。

由此可见, 推测的结构与图 12-14 提供的波谱信息相符。

思 考 题

1. 红外吸收的条件是什么? 是否所有的分子振动都会产生红外吸收峰? 为什么?
2. 简述基团特征频率区的特点和用途。
3. 简述指纹区的特点和用途。
4. 何谓化学位移? 它是怎样产生的?
5. 化学位移值是如何定义的? 测量化学位移值时常用的标准物质是什么?
6. 什么是自旋耦合和自旋裂分? 它们在结构分析中有什么用途, 请举例说明。
7. 从一张 ^1H NMR 谱图可以得到哪些信息?
8. 核磁共振谱仪中的磁铁起什么作用?
9. 质谱仪有哪些部件组成? 请说明它们各自的作用。
10. 在质谱仪中试样经电子轰击电离后, 产生哪些重要离子? 它们在结构解析时各自有什么用处?

习 题

1. 列出水分子可能有的振动形式。
2. C—C 和 C—Cl 的伸缩振动哪一个频率高? 丁烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)和丁二烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)中 C=C 双键的伸缩振动哪一个频率高, 为什么?
3. 某化合物分子中含有羰基(C=O)和氰基(C≡N), 预测其红外光谱在哪些区域会出现特征吸收峰?
4. 图 12-1 异丁醇的红外光谱中 $3400 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是什么基团的何种振动产生的?
5. 丙烯醇($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$)和丙酮(CH_3COCH_3)是同分异构体, 能否用红外光

谱鉴别它们,为什么?

6. 请预测下列化合物的 $^1\text{H NMR}$:



7. 能否用核磁共振氢谱的方法区别乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)和二甲醚(CH_3OCH_3),为什么?

8. 下列叙述哪些是正确的?如果是错误的,请写出正确的叙述。

(1) 某未知物质谱图中分子离子的 m/z 为 132,所以该化合物的分子量是 132。

(2) 溴代甲烷(CH_3Br)质谱图中,分子离子区域有 m/z 94 和 96 两个相对强度大体相等的离子,因为 m/z 96 比 m/z 94 大,所以前者应是分子离子,而后者则是碎片离子。

分析化学中的分离与富集方法 (Separation and Enrichment Methods in Analytical Chemistry)

- § 13 - 1 沉淀分离法
- § 13 - 2 溶剂萃取分离法
- § 13 - 3 色谱法
- § 13 - 4 离子交换分离法
- § 13 - 5 现代分离技术简介

前面各章讨论了各种基本的化学定量分析方法和一些常用的仪器分析方法。但只有在配位滴定一章中讨论过用掩蔽方法消除干扰问题。实际上,在分析较复杂的试样时,其他组分的存在往往影响定量测定的准确度,在严重的情况下(干扰组分量大时)甚至可使测定无法进行,因此在分析测定时,必须考虑共存组分对测定的影响及其减免方法。此时,除采用掩蔽方法外,在许多情况下,需要选用适当的分离方法使待测组分与干扰组分分离;对于试样中微量或痕量组分的测定,由于含量常低于测定方法的检测限,为此需要富集后才能测定。应该注意的是,在分离的同时往往也进行了必要的浓缩和富集,因此分离通常包含有富集的意义在内,可见,分离对定量分析是至关重要的。

对于常量组分的分离和痕量组分的富集,总的要求是分离、富集要完全,亦即待测组分回收率要符合一定的要求。当然,也应该兼顾是否会引入新的干扰,操作是否简单、快速等。所谓待测组分的回收率 R_T ,是指待测组分经分离或富集后所测得的含量 Q_T 与它在试样中(分离或富集前)含量 Q_T^0 之比值,即

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_T^0} \times 100\%$$

R_T 受待测组分的含量及选用的分离方法所制约。作为一个可靠的方法,对于含量大于 1% 的常量组分,回收率应接近 100%;对于痕量组分,回收率可在 90% ~ 110% 之间,在有的情况下,例如待测组分含量太低时,回收率在 80% ~ 120% 之间亦属符合要求。

本章讨论几种常用的分离方法。

§ 13 - 1 沉淀分离法

这是一种较老的分离方法,但目前还是经常用到,而且还在发展中。下面介绍几种常用的沉淀分离方法。

无机沉淀剂沉淀分离法

无机沉淀剂有很多,形成沉淀的类型也很多,此处只对形成氢氧化物和硫化物沉淀的分离法作简要讨论。至于一些生成盐类(如碳酸盐、草酸盐、硫酸盐、磷酸盐等)的反应,在重量分析一章中已有讨论,这里不再重复。

氢氧化物沉淀分离法 使离子形成氢氧化物沉淀[如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$] 或含水氧化物(如 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等)。一些常见金属氢氧化物开始沉淀和沉淀完全时的 pH 见表

13 - 1。

表 13 - 1 各种金属离子氢氧化物开始沉淀和沉淀完全时的 pH

氢氧化物	溶度积 K_{sp}	开始沉淀时 pH 假定 $[M] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	沉淀完全时 pH 假定 $[M] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	1×10^{-57}	0.5	1.3
$\text{TiO}(\text{OH})_2$	1×10^{-29}	0.5	2.0
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	3×10^{-27}	1.7	3.7
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3.5×10^{-38}	2.2	3.5
$\text{Al}(\text{OH})_3$	2×10^{-32}	4.1	5.4
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	5.4×10^{-31}	4.6	5.9
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	1.2×10^{-17}	6.5	8.5
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1×10^{-15}	7.5	9.5
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	6.5×10^{-18}	6.4	8.4
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	4.5×10^{-13}	8.8	10.8
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1.8×10^{-11}	9.6	11.6

应该指出,表 13 - 1 中所列出的各种 pH,是从表中所假定的条件,根据溶度积计算而得。实际上,溶液中可能存在的金属离子浓度,以及沉淀完全的要求,并不完全是这样,因此沉淀开始和沉淀完全时应控制的 pH 可能有所不同,其次,§ 7 - 3 中已经讲到,沉淀的溶解度因沉淀条件不同而改变,而且文献上所记载的 K_{sp} 值是指稀溶液中,没有其他离子存在时的溶度积,因而查得的文献值与实际数值将有一定的差距。总之,表 13 - 1 中的 pH 数值只能供参考,实际上,为了使某种金属离子沉淀完全所需的 pH 往往比表中所列要高些。例如为了使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀完全所需 pH,并不是表中所列出的 3.5,而是在 4 以上。当然,为了使氢氧化物沉淀完全,并不是 pH 愈高愈好。许多两性物质当 pH 超过一定数值时将要溶解。因此利用氢氧化物沉淀分离,关键在于根据实际情况,适当选择和严格控制溶液的 pH。氢氧化物沉淀分离时常用下列试剂来控制溶液的 pH。

NaOH 溶液 通常用它可控制 pH 12,常用于两性金属离子和非两性金属离子的分离。许多非两性金属离子都生成氢氧化物沉淀,只有溶解度较大的

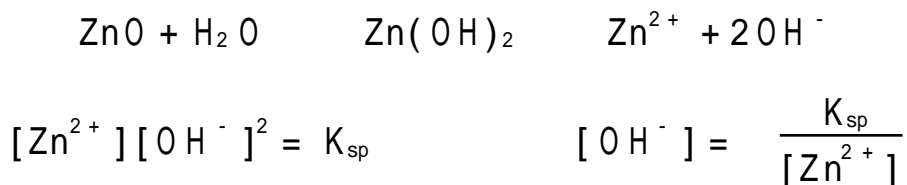
不是很浓的溶液。

钙、锶等离子的氢氧化物才部分沉淀。两性金属离子则生成含氧酸阴离子留在溶液中。

氨和氯化铵缓冲溶液 它可以将 pH 控制在 9 左右,常用来沉淀不与 NH_3 形成配离子的许多种金属离子。亦可使许多两性金属离子沉淀成氢氧化物沉淀。

其他如醋酸和醋酸盐、六亚甲基四胺及其共轭酸所组成的缓冲溶液等,可分别控制一定的 pH(参见 § 4 - 3),以进行沉淀分离。

利用难溶化合物的悬浮液来控制 pH:例如 ZnO 悬浮液就是较常用的一种, ZnO 在水中具有下列平衡:



$[\text{OH}^-]$ 与 $[\text{Zn}^{2+}]$ 的平方根成反比。当加 ZnO 悬浮液于酸性溶液中, ZnO 溶解而使 $[\text{Zn}^{2+}]$ 达一定值时,溶液的 pH 就为一定的数值。例如 $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

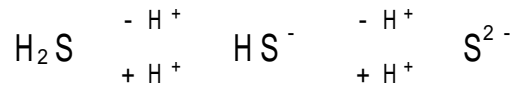
$$[\text{OH}^-] = \frac{1.2 \times 10^{-17}}{0.1} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} \approx 6$$

而且当 $[\text{Zn}^{2+}]$ 改变时,pH 的改变极其缓慢。一般讲,利用 ZnO 悬浮液,可把溶液的 pH 控制在 5.5 ~ 6.5。其他如 CaCO_3 、 MgO 等的悬浮液都可用以控制一定的 pH。

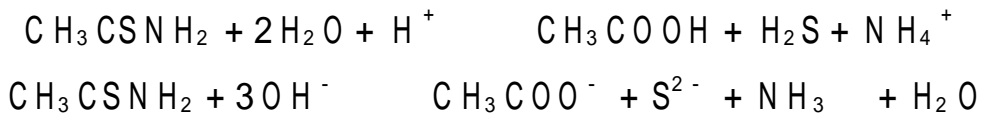
氢氧化物沉淀分离法 的选择性较差。又由于氢氧化物是非晶形沉淀,共沉淀现象较为严重。为了改善沉淀性能,减少共沉淀现象,沉淀作用应在较浓的热溶液中进行,使生成的氢氧化物沉淀含水分较少,结构较紧密,体积较小,吸附杂质的机会减小。沉淀完毕后加入适量热水稀释,使吸附的杂质离开沉淀表面转入溶液,从而获得较纯的沉淀。如果让沉淀作用在尽量浓的溶液中进行,并同时加入大量没有干扰作用的盐类,即进行“小体积沉淀”,可使吸附其他组分的机会进一步减小,沉淀较为纯净。

硫化物沉淀分离法 能形成硫化物沉淀的金属离子约有 40 余种,由于它们的溶解度相差悬殊,因而可以通过控制溶液中 $[\text{S}^{2-}]$ 的办法使硫化物沉淀分离。

硫化物沉淀分离所用的主要沉淀剂是硫化氢,在溶液中 H_2S 存在如下的离解平衡:



溶液中的 S^{2-} 离子浓度与溶液的酸度有关。因此控制适当的酸度,亦即控制 $[\text{S}^{2-}]$,即可进行硫化物沉淀分离。和氢氧化物沉淀法相似,硫化物沉淀法的选择性较差,硫化物系非晶形沉淀,吸附现象严重。如果改用硫代乙酰胺为沉淀剂,利用硫代乙酰胺在酸性或碱性溶液中水解产生 H_2S 或 S^{2-} 来进行均相沉淀,可使沉淀性能和分离效果有所改善。硫代乙酰胺在酸性或碱性溶液中的反应如下式所示:

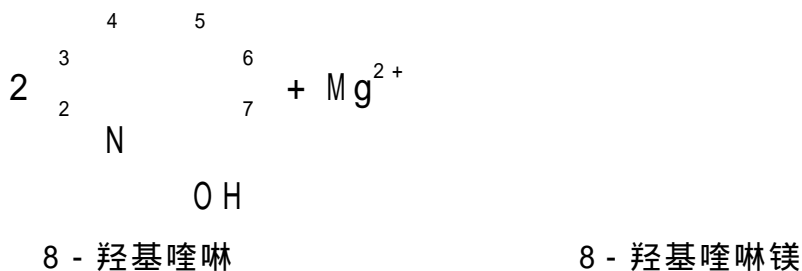


有机沉淀剂沉淀分离法

由于有机沉淀剂的选择性和灵敏度较高,生成的沉淀性能好,显示了有机沉淀剂的优越性,因而得到迅速的发展。

有机沉淀剂与金属离子形成的沉淀主要有:螯合物沉淀,缔合物沉淀和三元配合物沉淀。

形成螯合物(即内络盐)沉淀 所用的有机沉淀剂,常具有下列官能团:—COOH、—OH、—NOH、—SH、—SO₃H 等,这些官能团中的 H^+ 可被金属离子置换。同时在沉淀剂中还含有另一些官能团,这些官能团具有能与金属离子形成配位键的原子。即在一分子有机沉淀剂中具有不止一个可键合的原子。因而这种沉淀剂能与金属离子形成具有五元环或六元环的螯合物或内络盐。例如 8 - 羟基喹啉与 Mg^{2+} 的作用可简单表示为



这类内络盐不带电荷,含有较多的憎水性基团,因而难溶于水。

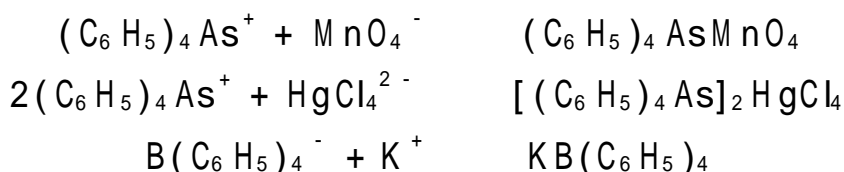
这类有机沉淀剂所形成螯合物的溶解度大小及其选择性,都与沉淀剂本身的结构有关。在其结构中憎水性基团的增大,例如以—C₂H₅ 代替—CH₃,以

代替 都能使沉淀的溶解度减小。若在与金属离子成键的官能团的邻位(例如 8 - 羟基喹啉中与 N 相邻的 2 位)引入其他基团(如—CH₃ 或—C₂H₅),则会造成空间位阻,减小了它对金属离子的螯合能力,从而可以提高

沉淀剂的选择性。例如 8 - 羟基喹啉易和 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子配合产生沉淀;但甲基 - 8 - 羟基喹啉则不能与 Al^{3+} 配合生成沉淀,而在不同的 pH 时仍能与 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 形成沉淀,可见甲基 - 8 - 羟基喹啉就比 8 - 羟基喹啉选择性高。

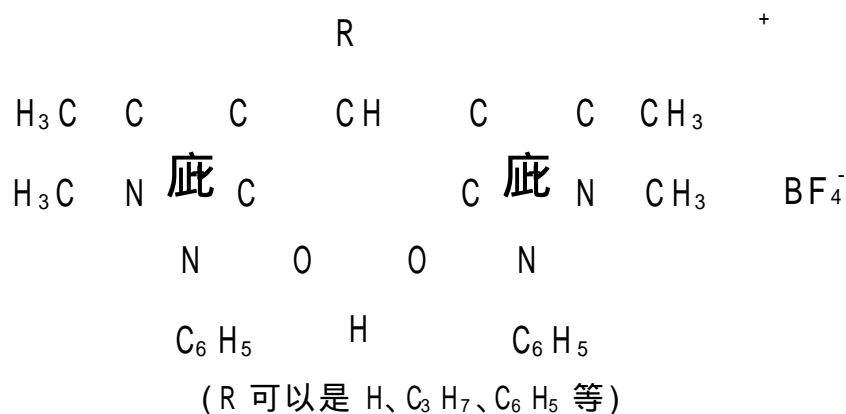
属于这一类的有机沉淀剂种类很多,就不一一列举了。

形成缔合物沉淀 所用的有机沉淀剂在水溶液中离解成带正电荷或带负电荷的大体积离子。沉淀剂的离子,与带不同电荷的金属离子或金属配离子缔合,成为不带电荷的难溶于水的中性分子而沉淀。例如氯化四苯砷、四苯硼钠等,它们形成沉淀的反应如下:



一种有机沉淀剂能与什么金属离子形成沉淀,决定于沉淀剂分子中的官能团。如含有一SH基的沉淀剂可能与易生成硫化物的金属离子形成沉淀;含有一OH基的沉淀剂,可能与易生成氢氧化物的金属离子形成沉淀;含有氮或氨基的沉淀剂易与金属离子形成螯合物沉淀。近来含— AsO_3H_2 基团的沉淀剂的应用日益增多,许多能被磷酸根离子沉淀的金属离子都能与它形成沉淀。

形成三元配合物沉淀 这是泛指被沉淀的组分与两种不同的配位体形成三元混配配合物和三元离子缔合物。例如在 HF 溶液中,硼与 F^- 和二安替比林甲烷及其衍生物所形成的三元离子缔合物就属于这一类。二安替比林甲烷及其衍生物在酸性溶液中形成阳离子,可与 BF_4^- 配阴离子缔合成三元离子缔合物沉淀,如下式所示:



形成三元配合物的沉淀反应不仅选择性好、灵敏度高,而且生成的沉淀组成稳定、摩尔质量大,作为重量分析的称量形式也较合适。三元配合物不仅应用于沉淀分离中,也应用于分析化学的其他方面,如吸光光度法等。

共沉淀分离法

已知共沉淀现象是由于沉淀的表面吸附作用,混晶或固溶体的形成、吸留

或包藏等原因引起的。在重量分析中,由于共沉淀现象的发生、使所得沉淀混有杂质,因而要设法消除共沉淀现象;但是在微量或痕量组分的分离与分析中,却可以利用共沉淀现象分离和富集痕量组分。例如水中痕量($0.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的 Hg^{2+} ,由于浓度太低,不能直接使它沉淀下来。如果在水中加入适量的 Cu^{2+} ,再用 S^{2-} 作沉淀剂,则利用生成的 CuS 作载体(或称共沉淀剂),可使痕量的 HgS 共沉淀而富集。利用共沉淀进行分离富集,主要有下列三种情况。

利用吸附作用进行共沉淀分离 例如微量的稀土离子,用草酸难于使它沉淀完全。若预先加入 Ca^{2+} ,再用草酸作沉淀剂,则利用生成的 CaC_2O_4 作载体,可将稀土离子的草酸盐吸附而共同沉淀下来。又如铜中的微量铝,氨水不能使铝沉淀分离;若加入适量的 Fe^{3+} 离子,则在加入氨水后,利用生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作载体,可使微量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共沉淀而分离。

在这类共沉淀分离中常用的载体有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 及硫化物等,都是表面积很大的非晶形沉淀。由于表面积大,与溶液中微量组分接触机会多,容易吸附;又由于非晶形沉淀聚集速率快,吸附在沉淀表面的痕量组分来不及离开沉淀表面,就被夹杂在沉淀中,即所谓吸留,因而富集效率高。硫化物沉淀还易发生后沉淀,更有利于痕量组分的富集。但是利用吸附作用的共沉淀分离,一般说来选择性不高,而且引入较多的载体离子,对下一步分析有时会造成困难。

利用生成混晶进行共沉淀分离 两种金属离子生成沉淀时,如果它们的晶格相同,就可能生成混晶而共同析出。例如痕量 Ra^{2+} ,可用 BaSO_4 作载体,生成 RaSO_4 、 BaSO_4 的混晶共沉淀而得以富集。海水中亿万分之一的 Cd^{2+} ,可用 SrCO_3 作载体,生成 SrCO_3 和 CdCO_3 混晶沉淀而富集。这种共沉淀分离的选择性较好。

利用有机共沉淀剂进行共沉淀分离 有机共沉淀剂的作用机理和无机共沉淀剂不同,一般认为有机共沉淀剂的共沉淀富集作用是由于形成固溶体。例如在含有痕量 Zn^{2+} 的微酸性溶液中,加入硫氰酸铵和甲基紫,则 $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ 配阴离子与甲基紫阳离子生成难溶的沉淀,而甲基紫阳离子与 SCN^- 离子所生成化合物也难溶于水,是共沉淀剂,就与前者形成固溶体而一起沉淀下来。这类共沉淀剂除甲基紫以外,常用的还有结晶紫、甲基橙、亚甲基蓝、酚酞、-萘酚等。

由于有机共沉淀剂一般是大分子物质,它的离子半径大,在其表面电荷密度较小,吸附杂质离子的能力较弱,因而选择性较好。又由于它是大分子物质,分子体积大,形成沉淀的体积亦较大,这对于痕量组分的富集很有利;另一方面,存在于沉淀中的有机共沉淀剂,在沉淀后可借灼烧而除去,不会影响以后的

分析。

§ 13 - 2 溶剂萃取分离法

分配系数,分配比和萃取效率,分离因数

分析化学中应用的溶剂萃取主要是液 - 液萃取,这是一种简单、快速,应用范围又相当广泛的分离方法。这种分离方法是基于各种不同物质,在不同溶剂中分配系数大小不等这一客观规律。例如,当溶质 A 同时接触两种互不混溶的溶剂时,如果一种是水,另一种是有机溶剂, A 就分配在这两种溶剂中:



当这个分配过程达到平衡时:

$$\frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}} = K_D \quad (13 - 1)$$

这个分配平衡中的平衡常数称分配系数。

由于溶质 A 在一相或两相中,常常会离解、聚合或与其他组分发生化学反应,情况比较复杂,不能简单地用分配系数来说明整个萃取过程的平衡问题。另一方面,分析工作者主要关心的是存在于两相中的溶质的总量。于是又引入分配比 D 这一参数。分配比 D 是存在于两相中的溶质的总浓度之比,即

$$D = \frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}} \quad (13 - 2)$$

c 代表溶质以各种形式存在的总浓度。只有在最简单的萃取体系中,溶质在两相中的存在形式又完全相同时, $D = K_D$; 在实际情况中 $D \neq K_D$ 。

如果物质在某种有机溶剂中的分配比较大,则用该种有机溶剂萃取时,溶质的极大部分将进入有机溶剂相中,这时萃取效率就高。根据分配比可以计算萃取效率。

当溶质 A 的水溶液用有机溶剂萃取时,如已知水溶液的体积为 $V_{\text{水}}$,有机溶剂的体积为 $V_{\text{有}}$ 。则萃取效率 E 应该等于:

$$E = \frac{A \text{ 在有机相中的总含量}}{A \text{ 在两相中的总含量}} \times 100\%$$

严格地讲,这里应该是溶质在两相中的活度比,这时的分配系数以 P_A 表示,即

$$P_A = \frac{a_{\text{有}}}{a_{\text{水}}} = K_D \frac{c_{\text{有}}}{c_{\text{水}}}$$

$$= \frac{C_{\text{有}} V_{\text{有}}}{C_{\text{有}} V_{\text{有}} + C_{\text{水}} V_{\text{水}}} \times 100\% \quad (13 - 3)$$

如果分子分母同用 $C_{\text{水}}$ 除, 然后再以 $V_{\text{有}}$ 除, 则得

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\% \quad (13 - 4)$$

可见萃取效率由分配比 D 和体积比 $V_{\text{水}}/V_{\text{有}}$ 决定。 D 愈大, 萃取效率愈高。如果 D 固定, 减小 $V_{\text{水}}/V_{\text{有}}$, 即增加有机溶剂的用量, 也可提高萃取效率, 但后者的效果不太显著。另一方面, 增加有机溶剂的用量, 将使萃取以后溶质在有机相中的浓度降低, 不利于进一步的分离和测定。因此在实际工作中, 对于分配比较小的溶质, 常常采取分几次加入溶剂的办法, 以提高萃取效率。

若设 $D = 10$, 在原来水溶液中 A 的浓度为 c_0 , 体积为 $V_{\text{水}}$, 以有机溶剂(体积为 $V_{\text{有}}$) 萃取之, 达到平衡后水溶液中及有机溶剂相中 A 的浓度各等于 c_1 和 c_1 , 在分析工作中, 一般常用等体积的溶剂来进行萃取, 当 $V_{\text{水}} = V_{\text{有}}$ 时, 在萃取一次后水溶液中 A 的浓度 c_1 可计算如下:

$$c_0 V_{\text{水}} = c_1 V_{\text{水}} + c_1 V_{\text{有}} = c_1 V_{\text{水}} + c_1 D V_{\text{有}}$$

$$c_1 = \frac{c_0 V_{\text{水}}}{V_{\text{水}} + D V_{\text{有}}} = \frac{c_0 \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}}{\frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}} + D} = c_0 \frac{1}{1 + D} = c_0 \frac{1}{11}$$

萃取两次后, 水溶液中 A 的浓度为 c_2 , 按照同样方法可得

$$c_2 = \frac{c_1 \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}}{\frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}} + D} = c_1 \frac{1}{1 + D} = c_0 \frac{1}{1 + D}^2 = c_0 \frac{1}{121}$$

第三次萃取后水溶液中 A 的浓度为

$$c_3 = \frac{c_2 \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}}{\frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}} + D} = c_2 \frac{1}{1 + D} = c_0 \frac{1}{1 + D}^3 = c_0 \frac{1}{1331}$$

可见所使用的有机溶剂体积仅 3 倍于 $V_{\text{水}}$ 时, 萃取已得到完全 ($D = 10$ 时)。若仅使用增加有机溶剂量的办法, 如使 $V_{\text{有}} = 10 V_{\text{水}}$, 则萃取一次后水溶液中 A 的浓度 c_1 为

$$C_1 = \frac{C_0 \frac{1}{10}}{10 + \frac{1}{10}} = \frac{C_0}{101}$$

可见使用有机溶剂的量比前者多得多。但效果却不及前者。

为了达到分离目的,不仅要求萃取效率要高。而且还应考虑共存组分间的分离效果要好,一般用分离因数 来表示分离效果。是两种不同组分分配比的比值,即

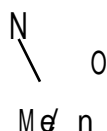
$$= \frac{D_A}{D_B}$$

如果 D_A 和 D_B 相差很大,分离因数很大,两种物质可以定量分离;如果 D_A 与 D_B 相差不多,两种物质就难以完全分离。

萃取体系的分类和萃取条件的选择

无机物质中只有少数共价分子,如 HgI_2 、 $HgCl_2$ 、 $GeCl_4$ 、 $AsCl_3$ 、 SbI_3 等可以直接用有机溶剂萃取。大多数无机物质在水溶液中离解成离子,并与水分子结合成水合离子,从而使各种无机物质较易溶解于极性溶剂水中。而萃取过程却要用非极性或弱极性的有机溶剂,从水中萃取出已水合的离子来,这显然是有困难的。为了使无机离子的萃取过程能顺利地进行,必须在水中加入某种试剂,使被萃取物质与试剂结合成不带电荷的、难溶于水而易溶于有机溶剂的分子。这种试剂称萃取剂。根据被萃取组分与萃取剂所形成的可被萃取分子性质的不同,可把萃取体系分类如下。

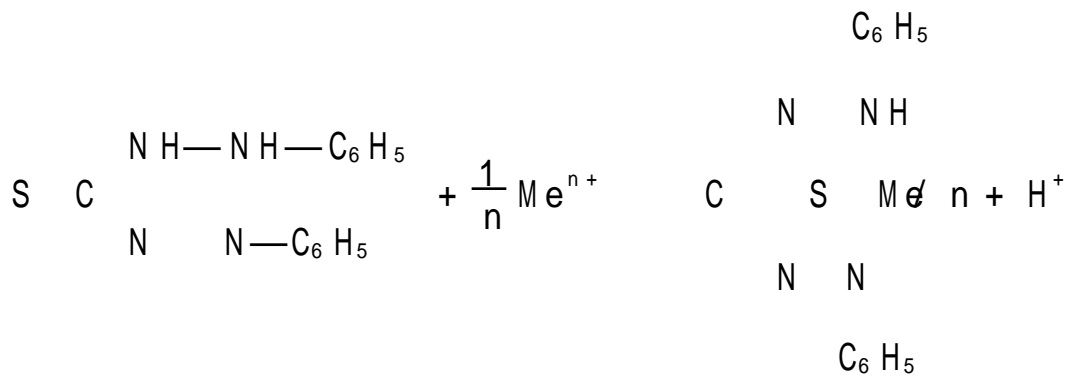
形成内络盐的萃取体系 这种萃取体系在分析化学中应用最为广泛。所用萃取剂一般是有机弱酸,也是螯合剂。例如 8-羟基喹啉,可与 Pd^{2+} 、 Tl^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子螯合如下(以 Me^{n+} 代表金属离子):



所生成的螯合物难溶于水,可用有机溶剂氯仿萃取。

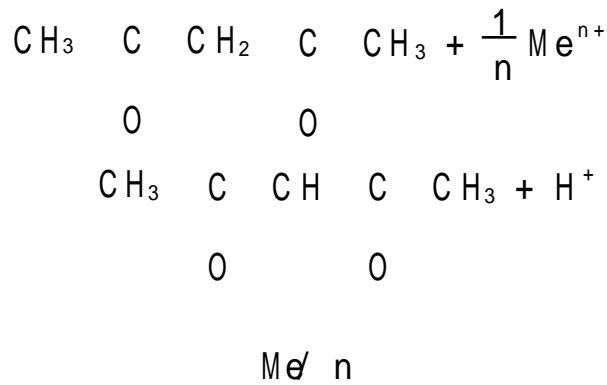
又如二硫脲 $S \quad C \quad \begin{array}{c} N \quad N-C_6H_5 \\ | \quad | \\ NH-NH-C_6H_5 \end{array}$ 它微溶于水,形成互变异构体,并可

与 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等离子螯合,如下式所示:



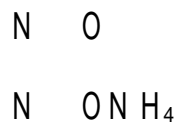
所生成的螯合物难溶于水,可用四氯化碳萃取。

又如乙酰基丙酮 $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$, 它形成互变异构体并与 Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Th^{2+} 、 Sc^{3+} 等离子螯合,如下式所示:

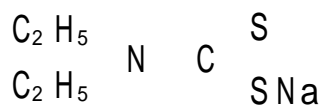


所生成的螯合物难溶于水,可用 CHCl_3 、 CCl_4 、苯、二甲苯萃取,也可用乙酰基丙酮萃取。乙酰基丙酮既是萃取剂,又可作溶剂。

此外,如铜铁试剂(又称铜铁灵),即 N - 亚硝基苯胍铵:



铜试剂,即二乙基胺二硫代甲酸钠:



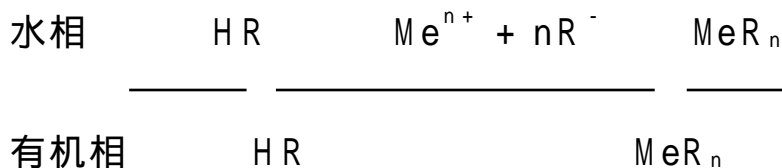
丁二酮肟:



等都是常用的萃取剂。

这类萃取剂如以 HR 表示,它们与金属离子螯合和萃取过程简单表示如下:

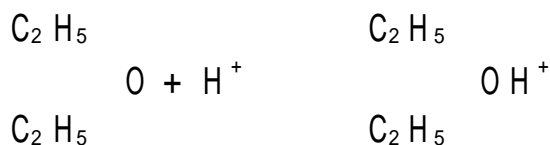




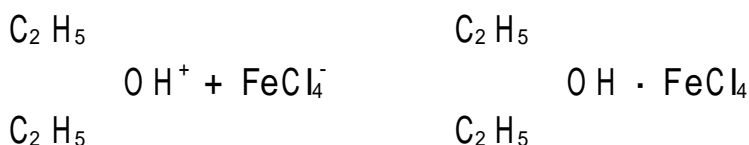
萃取剂 HR 易离解,它与金属离子所形成的螯合物 MeR_n 愈稳定;螯合物的分配系数愈大,而萃取剂的分配系数愈小,则萃取愈容易进行,萃取效率愈高。对于不同的金属离子由于所生成螯合物的稳定性不同,螯合物在两相中的分配系数不同,因而选择和控制在适当的萃取条件,包括萃取剂的种类、溶剂的种类、溶液的酸度等等,就可使不同的金属离子得以萃取分离。

形成离子缔合物的萃取体系 属于这一类的是带不同电荷的离子,互相缔合成疏水性的中性分子,而被有机溶剂所萃取。

例如用乙醚从 HCl 溶液中萃取 Fe³⁺ 时,Fe³⁺ 与 Cl⁻ 配合成配阴离子 FeCl₄⁻。而溶剂乙醚可与溶液中的 H⁺ 结合成 离子:



离子与 FeCl₄⁻ 配阴离子缔合成中性分子 盐:



盐是疏水的,可被有机溶剂乙醚所萃取。在这类萃取体系中,溶剂分子参加到被萃取的分子中去,因此它既是溶剂又是萃取剂。

又如在 HNO₃ 溶液中,用磷酸三丁酯(TBP)萃取 UO₂²⁺,也属于这一类。UO₂²⁺ 在水溶液中成水合离子[UO₂(H₂O)₆]²⁺,由于磷酸三丁酯中的氧原子具有较强的配位能力,它能取代水合离子中的水分子形成溶剂化离子,并与 NO₃⁻ 缔合成疏水性的溶剂化分子 UO₂(TBP)₆(NO₃)₂,而被磷酸三丁酯所萃取。

对于这类萃取体系,加入大量的与被萃取化合物具有相同阴离子的盐类,例如在 HNO₃ 溶液中用磷酸三丁酯萃取 UO₂²⁺ 外时加入 NH₄NO₃。可显著地提高萃取效率,这种现象称盐析作用,加入的盐类为盐析剂。

形成三元配合物的萃取体系 由于三元配合物具有选择性好、灵敏度高的特点,因而这类萃取体系发展较快。例如为了萃取 Ag⁺,可使 Ag⁺ 与邻二氮杂菲配合成配阳离子,并与溴邻苯三酚红的阴离子缔合成三元配合物,如下式所示。在 pH 为 7 的缓冲溶液中可用硝基苯萃取之,然后就在溶剂相中用光度法进行测定。

§ 13 - 4 中讨论。

纸 色 谱

纸色谱 (paper chromatography) 又称纸层析, 它是在滤纸上进行的色谱分析法。滤纸被看作是一种惰性载体, 滤纸纤维素中吸附着的水分或其他溶剂, 在色谱过程中不流动, 是固定相; 在色谱过程中沿着滤纸流动的溶剂或混合溶剂是流动相, 又称展开剂。试液点在滤纸上, 在色谱过程中, 试液中的各种组分, 利用其在固定相和流动相中溶解度的不同, 即在两相中的分配系数不同而得以分离。纸色谱设备简单、操作方便, 广泛地应用在药物、染料、抗菌素、生物制品等的分析方面, 也可以用来分离性质极相类似的无机离子。

例如, 为了定性检出氨基蒽醌试样中的各种异构体, 可以把氨基蒽醌试样溶于吡啶中配成试液。以滤纸条, 以 1 - 溴代萘的甲醇溶液处理, 晾干后 1 - 溴代萘附着于滤纸纤维素上作为固定相。用玻璃毛细管吸取试液, 把它点在已经处理过的滤纸条的下端离边缘一定距离处, 然后把滤纸条悬挂在玻璃制圆筒形的层析缸中, 下端浸入由吡啶和水 (1 : 1) 配成的混合溶剂, 即展开剂中, 如图 13 - 1 所示。由于毛细管作用, 展开剂将沿着滤纸条上升, 当它经过点着的试液时, 试液中的各组分将溶解在展开剂中, 并随着展开剂沿着滤纸条上升。当组分上升而遇到附着于滤纸条中的固定相时, 将溶解在固定相中而停留下来。继续上升的流动相又可将其溶解并携带着继续上升; 在上升过程中组分再次溶解在固定相中而停留下来。即在色谱过程中, 试样中的各种组分在固定相和流动相两相之间不断地进行分配。显然, 在流动相中溶解度较小, 在固定相中溶解度较大的物质, 将沿着滤纸条向上移动较短的距离, 停留在纸条的较下端。反之, 在流动相中溶解度较大, 在固定相中溶解度较小的物质, 将沿着滤纸条向上移动较长距离, 而停留在滤纸条的较上端。因此试样中的各组分得以彼此分离。

图 13 - 1 纸色谱装置

图 13 - 2 氨基蒽醌纸色谱图谱

层析经过一定时间后, 流动相前缘已接近滤纸条上端时, 可以停止。取出

滤纸条,在通风橱中晾干后,可以清楚地看到滤纸条上有五个色斑,离原点(即点试液处)最近的是橙黄色的硝基蒽醌,上面依次分别是橙色的 1 - 氨基蒽醌、粉紫色的 1,8 - 氨基蒽醌、红色的 1,6 - 氨基蒽醌和橙黄色的 1,7 - 氨基蒽醌。如图 13 - 2 所示。

各个色斑在薄层中的位置一般用相对比移值 R_f 来表示,即

$$R_f = \frac{\text{斑点中心移动距离}}{\text{溶剂前缘移动距离}}$$

R_f 值与溶质在固定相和流动相间的分配系数有关。因此在一定条件下,即分析用纸、固定相和流动相的组成等都确定的情况下,对某一组分,其 R_f 值是一定的。根据 R_f 值可以进行定性鉴定。但由于展开条件对 R_f 值有很大的影响,因此要获得可靠的结果,必须严格控制展开条件,包括所用滤纸要质地纯洁、松紧合适、组织均匀,并应使展开方向与滤纸纤维素的方向垂直;固定相和流动相的性能和组成要适当选择和严格控制;操作手续要前后一致;温度波动要小等等。由于影响 R_f 的因素较多,要严格控制一致比较困难,因此文献上查得的 R_f 值只能供参考,进行定性鉴定时常常需用已知试剂作对照试验。

上述示例中用 - 溴代萘作固定相,用极性展开剂分离弱极性的氨基蒽醌的各种异构体。对于纸色谱,在大多情况下滤纸不必预先处理,滤纸纤维素中吸附的水分就是固定相,用含水的有机溶剂作为展开剂,试样中的各种组分在纤维素中的吸附水和有机溶剂之间进行分配,以达到分离目的。

上面讨论的是有色物质的色谱分离,展开后各个斑点可以清楚地看出来。如果色谱分离的是无色物质,则在分离后需要用物理或化学的方法处理滤纸,使各斑点显现出来。由于很多有机化合物在紫外线照射下,常显现其特有的荧光,因此可在紫外光下观察,用铅笔圈出荧光斑点,或用化学显色法以氨熏、用碘蒸气熏,也常喷以适当的显色剂溶液,使之与各组分反应而显色,常用的显色剂有 FeCl_3 水溶液、茚三酮正丁醇溶液等。

薄层色谱法

薄层色谱(thin layer chromatography, TLC)或简称板层析,是在纸色谱的基础上发展起来的。与纸色谱相比较,它具有速度快、分离清晰、灵敏度高、可以采用各种方法显色等特点,因此在制药、农药、染料、生化工程等方面的应用日益广泛。

例如进行 1 - 氨基蒽醌的薄层色谱时,可以把吸附剂中性氧化铝均匀地铺在条形玻璃板上,做成色谱用的薄层板(层析板)。把 1 - 氨基蒽醌溶于二氧六环或丙酮中配成试液,用玻璃毛细管或微量注射器吸取试液,点在薄层板的一

端离边缘一定距离处。然后把薄层板放入层析缸中。使点板试样的一端浸入由丙酮、四氯化碳、乙醇(1 3 0 04)所配成的展开剂中(注意,原点勿浸入展开剂中),另一端斜搁在层析缸壁上。形成 10 ~ 20° 倾斜,如图 13 - 3 所示。由于氧化铝薄层的毛细管作用,展开剂将沿着氧化铝薄层逐渐上升。于是点在薄层上的试样将被溶解,并随展开剂沿着氧化铝薄层上升。在上升过程中当遇到新的吸附剂氧化铝时,又被吸附。接着又被不断流过的展开剂溶解,再随展开剂继续上升。试样中各组分沿着氧化铝薄层不断地发生溶解、吸附、再溶解、再吸附的过程,将按它们对氧化铝吸附能力强弱的不同而分离开来,在氧化铝薄层上显现出各个有色斑点。待层析进行到溶剂前缘已接近薄层上端时,层析可以停止。取出薄层板,可以清楚地看到离原点最远处有一个面积最大、颜色最深的橙色斑,这是主成分 1 - 氨基蒽醌,其次是橙红色的 1,5 - 二氨基蒽醌、桃红色的 1,8 - 二氨基蒽醌,黄色的 2 - 氨基蒽醌,红色的 1,6 - 二氨基蒽醌和黄橙色的 1,7 - 二氨基蒽醌,原点则显褐色,层析谱如图 13 - 4 所示。

图 13 - 3 薄层色谱

图 13 - 4 氨基蒽醌层析谱

和纸色谱一样,各组分在薄层中移动的距离也用 R_f 值来表示,在相同条件下。某一组分的 R_f 值是一定的,因此根据 R_f 值可以进行定性鉴定。由于影响 R_f 值的因素也很多,例如吸附剂的种类、粘度和活化程度,展开剂的组成和配比,层析缸的形状和大小以及层析温度等。要严格地控制条件一致十分困难,因此文献上的 R_f 值只能供参考。要进行定性分析,必须用已知试剂作对照试验。

在薄层色谱中,为了获得良好的分离,必须选择适当的吸附剂和展开剂。

吸附剂必须具有适当的吸附能力,而与溶剂、展开剂及欲分离的试样又不会发生任何化学反应。吸附剂都做成细粉状,一般以 150 ~ 250 目较为合适。其吸附能力的强弱,往往和所含的水分有关。含水较多,吸附能力就大为减弱,因此需把吸附剂在一定温度下烘焙以驱除水分,进行“活化”,在薄层色谱中用得最广泛的吸附剂是氧化铝和硅胶。

氧化铝是一种吸附能力、分离能力较强的吸附剂。层析用的氧化铝,按生产条件的不同,又可分为中性、碱性和酸性三种。其中中性氧化铝应用较广。氧化铝一般不加粘合剂,就用其干粉铺成薄层,进行层析,这样的层析板称“软

板”。制备软板时,涂层操作比较简单。将氧化铝撒于玻璃板上,用两端套有圆环的玻璃棒或不锈钢制的铺层棒,压在氧化铝上,按一定方向用同一速度缓缓移动,如图 13 - 5 所示,即得平滑均匀的薄层。

图 13 - 5 软板涂层操作

硅胶是一种微带酸性的吸附剂;常用于分离中性和酸性物质。硅胶一般和粘合剂煅石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$)粉按一定比例混合,配成硅胶 G。用时加水调成糊,涂于板上成薄层,然后加热烘干,使之活化,制成“硬板”,保存于干燥器中备用。

薄层色谱按其分离机理主要可分为两种,即吸附色谱和分配色谱,两种色谱所用的展开剂也不相同。

吸附色谱是利用吸附剂对试样中各组分吸附能力的不同来进行分离的,一般是用非极性或弱极性展开剂来处理弱极性化合物,如 1 - 氨基蒽醌。必须根据试样中各组分的极性、吸附剂的活化程度,来选择适当的弱极性的溶剂或混合溶剂作展开剂。这时就要利用各种不同极性的溶剂来配制展开剂。几种常用溶剂,按其极性增强次序排列如下:石油醚、环己烷、四氯化碳、苯、甲苯、氯仿、乙醚、乙酸乙酯、正丁醇、正丙醇、1,2 - 二氯乙烷、丙酮、乙醇、甲醇、水、吡啶、醋酸。

分配色谱一般是用极性展开剂处理极性化合物,例如蒽醌磺酸薄层色谱中的展开剂,是用极性溶剂正丁醇、氨水(相对密度 0.88)、水按 2 : 1 : 1 配成的。分配色谱是利用试样中各组分在流动相和固定相中溶解度的不同,在两相间不断进行分配而达到分离目的。展开剂是流动相,吸附在吸附剂中的少量水分是固定相。

吸附色谱展开速度较快,约需 10 ~ 30 min,分配色谱往往需 1 ~ 2 h。吸附色谱受温度影响较小,分配色谱受温度影响较大。

薄层色谱展开操作一般采用上升法。对于软板,应采用近水平方向展开,参阅图 13 - 3。对于

图 13 - 6 近垂直方向展开

硬板,采用近垂直方向展开,如图 13 - 6 所示。

对于组成复杂而难于分离的试样,如一次层析不能使各组分完全分离,可用双向展开法。为此,点试样于薄层的一角,用一种展开剂展开,层析完毕待溶剂挥发后,再用另一种展开剂,朝着与原来垂直的方向进行第二次展开。如果前后两种展开剂选择适当,可以使各种组分完全分离。氨基酸及其衍生物的分离,用双向展开法获得了满意的结果。

有色物质经色谱展开后呈明显色斑,很易观察。对于无色物质,和纸色谱一样,展开后可用化学或物理的方法使之显色。在薄层色谱中还可以喷洒强氧化剂(如浓硝酸、浓硫酸、浓硫酸与重铬酸钾、浓硫酸与高锰酸钾以及高氯酸等),再将薄层加热,使之碳化呈现色斑。显然,这种显色法在纸色谱中是无法应用的。

如果要准确测定试样中某种组分的含量,则在展开后将该组分的斑点连同吸附剂一齐刮下或取下,然后将该组分从吸附剂上洗脱下来,收集洗脱液,进行定量测定。这样的定量测定虽然比较费事,所需点样量也较多,但准确度较高,而且不需要复杂的仪器。采用薄层色谱扫描仪,可在层析板上直接扫描各个斑点,得出积分值,自动记录下来,进行定量测定。这种方法速度快,准确度也不差,只是仪器较为复杂,对薄层板要求也较高。

薄层色谱法在染料、制药、生物工程、农药等方面已广泛地应用在产品质量检验、反应终点控制、生产工艺选择、未知试样剖析等。此外,它在研究中草药的有效成分、天然化合物的组成,以及药物分析、香精分析、氨基酸及其衍生物的分析等方面应用也很广泛。

对于无机离子,例如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Hg^{2+} 的分离,可在硅胶 G 板上,用正丁醇、 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液和乙酰基丙酮按 100 20 0.5 混合作展开剂。展开后喷以 KI 溶液,待薄层干燥后以氨熏,再以 H_2S 熏,可得棕黑色 CuS 斑、棕色 PbS 斑、黄色 CdS 斑、棕黑色 Bi_2S_3 和棕黑色 HgS 斑, R_f 值依上述次序增加。又如 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 的分离,可在硅胶 G 板上,以丙酮 - 浓盐酸 - 乙酰基丙酮(100 1 0.5)混合溶剂为展开剂,展开后以氨熏,再用 8 - 羟基喹啉乙醇溶液喷,在紫外线照射下可以看出荧光斑,其 R_f 值依上述次序而增加。

应该指出,由于薄层色谱分离效能还不够高,因此成分太复杂的混合物试样,用薄层色谱分离、分析还有困难。然而这一缺陷正在得到克服并出现了高效薄层色谱法。根据色谱理论,提高柱效能的一个重要途径是减小吸附剂的颗粒直径(参见第十一章)。在高效薄层色谱法中由于采用了吸附剂平均颗粒直径约为 $5 \mu\text{m}$ 的高效薄板(经典的薄板所采用吸附剂的平均颗粒直径约为 $100 \sim 50 \mu\text{m}$),就大大提高了薄层色谱的分离效能。在高效薄层色谱中还采用了一些

改进的色谱装置和色谱技术,加上设备简便易行,快速灵敏,因而薄层色谱法日益显示出它的重要性,并且在分离效能上已能与高效液相色谱相媲美。

§ 13 - 4 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发生交换反应来进行分离的方法。这种分离方法不仅可用来分离带不同电荷的离子,也可用以分离带相同电荷的离子,以及富集微量或痕量组分和制备纯物质。

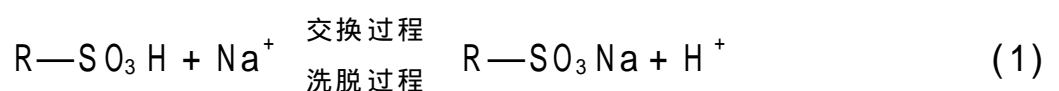
离子交换剂的种类很多,目前应用较多的是有机交换剂,即离子交换树脂。

离子交换树脂

离子交换树脂是一种高分子聚合物,其网状结构的骨架部分一般很稳定,对于酸、碱、一般的有机溶剂和较弱的氧化剂都不起作用,也不溶于溶剂中。在网状结构的骨架上有许多可以被交换的活性基团,根据这些活性基团的不同,一般把离子交换树脂分成阳离子交换树脂和阴离子交换树脂两大类。

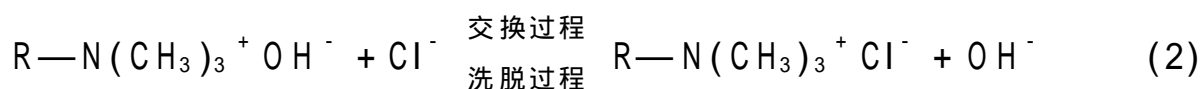
阳离子交换树脂(cation_exchange resin) 这是含有酸性基团的树脂,酸性基团上的 H^+ 可以和溶液中的阳离子发生交换作用,如磺酸基($-SO_3H$),羧基($-COOH$)和酚基($-OH$)等就是酸性基团。磺酸是较强的酸,因此含磺酸基的树脂为强酸性阳离子交换树脂,若以 R 代表树脂的网状结构的骨架部分。则这一类树脂可用 $R-SO_3H$ 表示。其他两种树脂 $R-COOH$ 及 $R-OH$ 则为弱酸性阳离子交换树脂。强酸性阳离子交换树脂在酸性、碱性和中性溶液中都应用,交换反应速度快,与简单的、复杂的、无机的和有机的阳离子都可以交换,因而在分析化学上应用较多。弱酸性阳离子交换树脂的交换能力受外界酸度的影响较大,羧基在 $pH > 4$ 、酚基在 $pH > 9.5$ 时才具有离子交换能力,因此应用受到一定影响;但选择性较好,可用来分离不同强度的有机碱。上述各种树脂中酸性基团上的 H^+ 可以离解出来,并能与其他阳离子进行交换,因此又称为 H -型阳离子交换树脂。

H -型强酸性阳离子交换树脂与溶液中的其他阳离子例如 Na^+ 发生的交换反应,可以简单地表示如下:



溶液中的 Na^+ 进入树脂网状结构中, H^+ 则交换进入溶液, 树脂就转变为 Na 型强酸性阳离子交换树脂。由于交换过程是可逆过程, 如果以适当浓度的酸溶液处理已经交换的树脂, 反应将向反方向进行, 树脂又恢复原状, 这一过程称为再生或洗脱过程。再生后的树脂经过洗涤又可以再次使用。

阴离子交换树脂(anion_exchange resin) 这是含有碱性基团的树脂。含有伯胺基— NH_2 、仲胺基— $\text{NH}(\text{CH}_3)$ 、叔胺基— $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的树脂为弱碱性阴离子交换树脂, 树脂水合后即分别成为 $\text{R}-\text{NH}_3^+ \text{OH}^-$, $\text{R}-\text{NH}_2-(\text{CH}_3)^+ \text{OH}^-$ 和 $\text{R}-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+ \text{OH}^-$; 水合后含有季铵基— $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$ 的树脂为强碱性阴离子交换树脂。这些树脂中的 OH^- 能与其他阴离子, 例如 Cl^- 发生交换。交换过程和洗脱过程可以表示如下:



上述各种阴离子交换树脂为 OH^- 型阴离子交换树脂, 经交换后则转变为 Cl^- 型阴离子交换树脂。交换后的树脂经适当浓度的碱溶液处理后, 可以再生。

各种阴离子交换树脂中以强碱性阴离子交换树脂的应用较广, 在酸性、中性和碱性溶液中都能应用, 对于强酸根和弱酸根离子都能交换。弱碱性阴离子交换树脂, 在碱性溶液中就失去交换能力, 在分析化学中应用较少。

螯合树脂(chelate resin) 在离子交换树脂中引入某些能与金属离子螯合的活性基团, 就成为螯合树脂, 如含有氨基二乙酸基团的树脂, 由该基团与金属离子的反应特性, 可估计这种树脂对 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 有很好的选择性。因此从有机试剂结构理论出发, 可以根据需要, 有目的地合成一些新的螯合树脂, 以有效地解决某些性质相似的离子的分离与富集问题。

表 13 - 2 是一些在分析中常用的离子交换树脂的简要性质及商品牌号。

表 13 - 2 几种牌号的离子交换树脂

类型	结构	活性基团	可交换的 pH 范围	商品树脂牌号
强酸型	交联的聚苯乙烯	$-\text{SO}_3\text{H}$	0 ~ 14	强酸阳 1 号, 强酸 732, Amberlite IR - 120, Amberlite 200(美), Dowex 50(美), Zerolit 225 (或 ZeoKarb225)(英), 神胶 1 号(日)

续表

类型	结构	活性基团	可交换的 pH 范围	商品树脂牌号
中等酸型	交联的聚苯乙烯	$-\text{P}(\text{OH})_2$	4 ~ 14	KF - 1, KF - 2(苏) Duolite ES - 63(美)
弱酸型	聚丙烯酸	$-\text{COOH}$	6 ~ 14	上葡弱酸阳离子交换树脂, 弱酸性阳 [#] 101, Amberlite IRC - 50
强碱型	交联的聚苯乙烯	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	0 ~ 14	强碱阴 [#] 717, 强碱阴 [#] 201, Amberlite IRA - 400 Amberlite IRA - 410, Dowex 1, Dowex 2, Zerolit FF, AV - 15, 神胶 801
弱碱型	交联的聚苯乙烯	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ $-\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{OH}$	0 ~ 7	强碱阴 [#] 704, 弱碱阴 [#] 330, Amberlite IR - 45, Dowex 3, Zerolit H
双交换基团	酚甲醛聚合物	$-\text{OH}$ 和 $-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基可以在任何 pH 时交换, 酚羟基在 pH > 9.5 时交换	强酸 42, Amberlite - IR 100, Zerolit 215
螯合树脂	交联的聚苯乙烯	CH_2N CH_2COOH CH_2COOH	6 ~ 14	DowexA - 1, Chelex 100 (英)

离子交换分离操作法

在分析化学中应用最多的是强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂, 根据分离任务选用适当的树脂。市售的树脂往往颗粒大小不均匀或粒度不合要求, 而且含有杂质, 需经处理。处理步骤包括晾干、研磨、过筛, 筛取所需粒度范围的树脂, 再用 $4 \sim 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液浸泡一两天以除去杂质, 并使树脂溶胀, 然后洗涤至中性, 浸泡于去离子水中备用。此时阳离子交换树脂已处理成 H - 型, 阴离子交换树脂已处理成 Cl - 型。

晒干、烘干都会使树脂变质。

离子交换分离一般在交换柱中进行。经过处理的树脂在玻管中充满水的情况下装入管中做成交换柱装置,如图 13 - 7(a)、(b)所示。(a)的装置可使树脂层一直浸泡在液面下,树脂层中不会混入空气泡,以免影响液体流动,影响交换和洗脱,但其进出口液面高度差很小,流速慢。(b)的装置简单,使用时要注意勿使树脂层干涸而混入空气泡。

图 13 - 7 交换柱

交换柱准备好后,将欲交换的试液倾入交换柱中,试液流经树脂层时,从上到下一层层地发生交换过程。如果柱中装的是阳离子交换树脂,试液中的阳离子与树脂上的 H^+ 交换而留于柱中,阴离子不交换而存在于流出液中,阳离子和阴离子由此得以分离。在阴离子交换树脂上的分离情况与此相似。

交换完毕后应进行洗涤,以洗下残留的溶液及交换时所形成的酸、碱或盐类。合并流出液和洗涤液,分析测定其中的阳离子或阴离子。洗净后的交换柱可以进行洗脱,以洗下交换在树脂上的离子,就可以在洗脱液中测定交换的离子。对于阳离子交换树脂,常用 HCl 溶液作为洗脱液;对于阴离子交换树脂,则常用 HCl 、 $NaCl$ 或 $NaOH$ 溶液作洗脱液。

为了获得良好的分离,所用树脂粒度、交换柱直径及树脂层厚度,欲交换的试液及洗脱溶液的组成、浓度及流速等等条件都需要通过实践适当选择。一般讲来,不同电荷离子的分离,树脂粒度可以粗些,交换柱可以粗短些,交换和洗脱的流速都可以快些。对于相同电荷离子的分离,即离子交换色谱分离,就应采用粒度较细的树脂,较细长的交换柱,较慢的流速。

应用示例

前面已经讨论到,用离子交换分离法分离不同电荷的离子是十分方便的,下面举数例简单说明之。

去离子水的制备 水中常含一些溶解的盐类,如果让自来水先通过 H - 型强酸性阳离子交换树脂,以交换除去各种阳离子:



然后再通过 OH - 型强碱性阴离子交换树脂,以交换除去阴离子:



则可以方便地得到不含溶解盐类的去离子水,它可代替蒸馏水使用。交换柱经再生后可以再用。

带相反电荷干扰离子的分离 例如硼镁矿的主要成分是硼酸镁,也含有硅酸盐。为了测定硼镁矿中的硼,可把试样熔融分解后溶于稀酸中,然后让试液通过 H - 型强酸性阳离子交换树脂,以交换除去阳离子。硼则以 H_3BO_3 形式进入流出液中,这样就可用酸碱滴定法测定硼含量(参阅 § 4 - 7)。

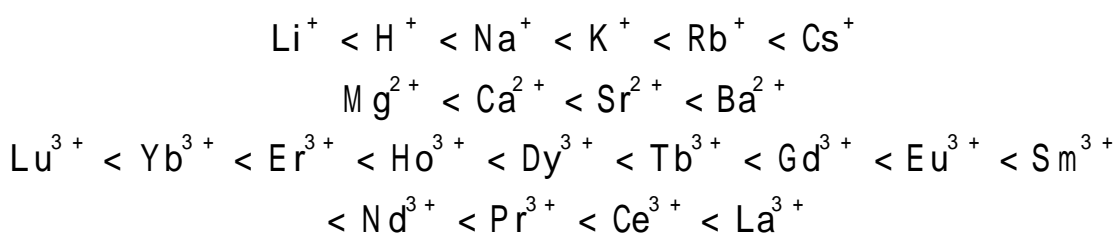
又如用比色法测定钢铁中的 Al^{3+} 和铸铁中的镁,大量铁的存在都有干扰。可将试样处理成 $4 \sim 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液,此时溶液中 Fe^{3+} 以 FeCl_4^- 形式存在, Al^{3+} 或 Mg^{2+} 仍以阳离子形式存在。试液通过 Cl - 型强碱性阴离子交换树脂, FeCl_4^- 配阴离子经交换留于柱上,而 Al^{3+} 或 Mg^{2+} 存在于流出液中,即可加以测定。

痕量组分的富集 当试样中不含有大量的其他电解质时,用离子交换法富集痕量组分是比较方便的。例如天然水中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等组分的测定,可取数升水样,使之流过 H - 型阳离子交换柱和 OH⁻ 阴离子交换柱,以使各种组分分别交换于柱上。然后用数十毫升到 100 mL 的稀盐酸洗脱阳离子,另用数十毫升到 100 mL 的稀氨液洗脱阴离子。于流出液中就可比较方便地分别测定各种组分。

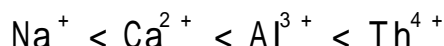
离子交换色谱法

离子交换分离法亦可用来分离各种相同电荷的离子,这是基于各种离子在树脂上的交换能力不同。离子在树脂上的交换能力的大小称为离子交换亲和力。

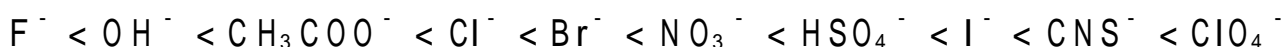
在强酸性阳离子交换树脂上,碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子的交换亲和力大小的顺序分别如下:



不同价数的离子,其交换亲和力,随着原子价数的增加而增大,例如:



在强碱性阴离子交换树脂上,各种阴离子的交换亲和力顺序如下:



由于带相同电荷离子的交换亲和力存在着差异,因而可以进行离子交换色谱分离。例如为了分离 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ , 可让这三种离子的中性溶液通过细长的、填充有强酸性阳离子交换树脂的交换柱,这三种离子都留在交换柱的上端。接着以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液洗脱。它们都将被洗下,随着洗脱液流动时,在下面的树脂层又交换上去,接着又被洗脱。如此沿着交换柱,不断地发生交换、洗脱、又交换、又洗脱的过程。于是交换亲和力最弱的 Li^+ 将首先被洗下,接着是 Na^+ , 最后是 K^+ 。如果洗脱液分段收集,则可把 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 分离,而后可以分别测定。

由于离子间交换亲和力的差异往往较小,单独依靠交换亲和力的差异来分离离子比较困难,如果采用某种配合剂溶液作洗脱液,则结合洗脱液的配位作用可使分离作用进行得较好。

离子型有机化合物的离子交换色谱也获得日益广泛的应用,尤其在药物分析和生物化学分析方面应用更多。例如对氨基酸的分离,在一根交换柱上已能分离出 46 种氨基酸和其他组分。

为使交换和洗脱具有足够的流速,柱填料通常要使用粒度较粗 ($> 100 \mu\text{m}$) 的离子交换剂,这样就影响了固定相的传质扩散和柱效能。但是随着高效液相色谱法的飞速发展和细粒度 ($10 \mu\text{m}$) 新型高效离子交换剂的出现,离子交换色谱已可在高速、高效下进行,使之在氨基酸、蛋白质、核糖核酸、有机胺及药物等方面的应用越来越广。

§ 13 - 5 现代分离技术简介

随着科学技术和工农业生产的发展,许多分析试样(环境分析、生命科学等)浓度低(痕量、超痕量)、组分复杂。对于这些复杂组分的试样,不经过前处理和预分离难以得到预期的分析结果。对许多现代化的分析仪器同样也是如此。因此,高效、快速的试样制备与前处理技术得到了迅速的发展。本节对部

分较成熟的分离技术作简要讨论。

固相萃取

溶剂萃取是最常用的试样处理方法,其缺点是所用有机溶剂对环境有不同程度的污染,但在尽量减少溶剂用量和防止污染的前提下,溶剂萃取仍是一种受欢迎的常用简易方法。近年来,一些不用或少用溶剂的方法,如固相萃取(solid - phase extraction)等受到重视和发展。固相萃取是根据试样中不同组分在固相填料上的作用力强弱不同,使被测组分与其他组分分离,即将试样(液相或气相)通过装有填料的短柱进行组分分离或净化,同时又可将其中的痕量组分进行浓缩。改变洗脱剂组成、填料的种类及其他操作参数可以达到不同的分离目的。若将固相萃取系统与液相色谱相连,可用溶剂(流动相)脱附填料上捕集的欲测组分使之进入液相色谱仪进行分析;或与气相色谱相连,则可用惰性气体做洗脱剂加热脱附(也可用溶剂脱附),再进行气相色谱分析。由于填料性能的不断改善,商品化的固相萃取设备现已成为许多实验室中试样前处理的重要手段。

目前用于高效液相色谱柱的填料都可用于固相萃取,但这种固相萃取短柱的缺点是截面积小,允许流量低,容易堵塞,传质慢等。后来研制成两类新型的膜片(又称碟片):一类是在膜片中混合入各种化学键合固定相填料的微粒;另一类是膜片本身直接经化学反应,键合上多种不同的官能团。膜片介质由多孔网络状的聚四氟乙烯、聚氯乙烯等高分子材料或玻璃纤维组成,厚度为 0.5 ~ 1 mm,直径约几十毫米,其相对截面积大,传质速率快,因而可允许较大流量通过。操作时可将膜片置于砂芯漏斗中,在真空抽气条件下,于膜片上加进液体试样(如环境水样、饮料等试液),水样中待测组分就选择性地保留在膜片上,固相萃取特别适用于野外现场处理试样,不但避免了大量水样的运输,更重要的优点是吸附在固相介质上的物质比存放在水箱内的水样更稳定,如烃类物质在固相介质中可保存 100 天,而在水样中只能稳定几天。试样经现场处理后送至实验室,分析测定时再用少量溶剂将被测组分从膜片上洗脱。固相萃取也可用于大气试样前处理,根据欲检测的污染物,采用不同的萃取柱或膜片,十八烷基键合相(C_{18})膜片能有效地对大气中痕量污染物如多氯联苯和农药对硫磷、二嗪农等进行富集。

液膜分离法

由于膜具有选择性的特征,使其作为一种分离技术而得到广泛的重视,如微孔过滤、超滤、反渗透、透析、电渗透等。在分析化学中作为试样制备与前处理的膜技术,近年来也得到迅速发展。现以其中的液膜分离法为例讨论膜分离技术的应用。

液膜分离法(supported liquid membrane)又称液膜萃取法,其原理是用表面涂有与水互不相溶的有机液膜的聚四氟乙烯多孔膜将水溶液分隔成两相——萃取相和被萃取相。与流动的试样水溶液系统相连的一相称被萃取相,另一静止不动的水相则称为萃取相。试样溶液中的欲测离子进入被萃取相与其中的某些试剂形成中性分子,这种中性分子扩散入有机液膜后可透过聚四氟乙烯多孔膜而进入另一水相(萃取相),一旦进入萃取相,中性分子受萃取相化学环境的影响,离解成原来的离子,无法再返回有机液膜中去,因此,当试样水溶液不断流动时,其最终结果是被萃取相中的待测离子进入萃取相,而达到分离和富集的目的。

由上述可见,液膜萃取必须将试样中被萃取物转变为中性分子,透过液膜进入萃取相,再分解成离子。提高萃取回收率或选择性的途径是改变被萃取相或萃取相的化学环境,如调节 pH,使具有不同 pK 值的物质有选择地被分别萃取出来,或者改变液膜中有机溶剂的极性,可增加极性不同物质的溶解度等。

本法的特点是萃取相与被萃取相的体积比可高达 1 : 1 000,且操作易于自动化。特别适合于野外现场各种环境水样的前处理。试样经液膜法分离富集后,与其他分析技术(GC、HPLC)联用,已成功地检测水中酸性农药、金属离子,水、大气和生物试样中的有机胺,以及水中痕量氯代苯氧酸类及磺胺类除莠剂。

图 13 - 8 是以液膜萃取在流动体系中净化并富集水中痕量有机胺的示意图。液膜以聚四氟乙烯多孔膜浸渍正十六烷或正十一烷构成。当切换阀、处于图中所示实线位置时,蠕动泵将试样液及碱性缓冲液泵入混合管内混合,使之呈碱性后进入液膜分离器;当切换阀、换向图中所示虚线时,蠕动泵将酸性缓冲液泵入,并将萃取液(经净化与富集)酸化后,送至紫外分光光度计检测。

图 13 - 9 是液膜分离器用于现场采样的装置示意图。该装置成功地用于天然水样的采样,并同时从中萃取出酸性的农药。采样时,水样在采样点以 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速与稀硫酸在混合管内混合,进入液膜分离器,萃取相为稀磷酸缓冲液。

图 13 - 8 液膜分离法检测有机胺
 — 蠕动泵 、 — 切换阀 — 液膜分离器
 — 混合管 W — 废液 UV 检测器 (紫外分光光度计)

图 13 - 9 液膜分离器用于现场采样的装置
 1— 蠕动泵 2— 混合管 3— 液膜分离器 4— 采样头

超临界流体萃取

在日常分析中,对于固体或半导体试样如土壤、沉积物、灰分、高聚物、食品等,需对试样进行预处理,即将待测组分快速、定量地分离出来。过去常使用索氏抽提器(Soxxhlet s extractor),以有机溶剂对试样进行回流抽提,但这一方法既需接触有机溶剂,又费时较长,如萃取高密度聚乙烯中的添加剂时,一般要耗时1~2天。当物质处于临界温度和临界压力以上时,是以超临界流体状态存在,其性质介于气体和液体之间,既有与液体相仿的高密度,具有较大的溶解能力,又有与气体相近的粘度小、渗透力强等特点。以超临界流体作萃取剂能快速、高效地将待测组分从试样基质中分离出来。改变超临界流体的组成、温度、压力,可有选择地将不同的组分从试样中先后连续萃取进行分离,因此超临界流体是一种理想的萃取剂,超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)也得到迅速的发展。

由于萃取过程必须使萃取剂处于超临界状态,因此需要在专门的仪器或设备中进行。其流程如图 13 - 10 所示,萃取剂(图中为 CO_2)液体由高压泵输入处于恒温的预热管,转换为超临界流体并进入装有试样的萃取管内进行萃取。萃取物随流体经限流管降温后一起进入装有少量填料的吸收管,最后在收集器内收集被萃取的组分。根据试样性质不同,有时可省去吸收管,直接在收集器内收集萃取物。在实际工作中,宜采用临界温度和临界压力较低的物质作萃取剂,用得最多的是 CO_2 (超临界温度 31.1°C , 超临界压力 $72.9 \times 10^6 \text{ Pa}$), 它无毒、无嗅、无味、化学性质稳定、不易与溶质反应、纯度高、又易于与溶质分离,特别适于萃取热不稳定的非极性物质。由于 CO_2 分子极性低,不适于萃取极性和离子型的化合物。此时可用 NH_3 、 NO_2 、 CHClF_2 等极性较大的物质作萃取剂,但由于这类物质处于超临界态时化学活性强,对设备腐蚀严重,且有一定毒性,故不如 CO_2 用得普遍。

图 13 - 10 超临界流体萃取流程示意图

超临界流体萃取主要用于处理固体试样,特别适用于萃取烃类及非极性脂溶性化合物,已被广泛用于环境、食品、饲料、生物、高分子甚至无机物的萃取中。超临界流体萃取的另一特点是很容易与其他分析方法联用,如 SFE - IR、SFE - GC、SFE - HPLC、SFE - GC - MS 等。

思 考 题

1. 如果试液中含有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等离子,加入 NH_4Cl 和氨水缓冲溶液,控制 pH 为 9 左右,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?
2. 为什么难溶化合物的悬浊液可用来控制溶液的 pH? 试以 MgO 悬浊液为例说明之。
3. 形成螯合物的有机沉淀剂和形成缔合物的有机沉淀剂分别具有什么特点? 各举例说明之。
4. 举例说明各种形式共沉淀分离的作用原理,并比较它们的优缺点。
5. 分别说明“分配系数”和“分配比”的物理意义。在溶剂萃取分离中为什么必须引入

“分配比”这一参数？

6. 在溶剂萃取分离中萃取剂起什么作用？今欲从 HCl 溶液中分别萃取下列各种组分，应分别采用何种萃取剂？

(1) Hg^{2+} ; (2) Ga^{3+} ; (3) Al^{3+} ; (4) Th^{4+} 。

7. 根据形成内络盐萃取体系的平衡过程，试讨论萃取条件的选择问题。

8. 色谱分析法有各种分支，你知道的有哪几种？它们的共同特点是什么？

9. 试举例说明纸色谱和薄层色谱的作用机理。

10. 试举例说明 H - 型强酸性阳离子交换树脂和 OH - 型强碱性阴离子交换树脂的交换作用。如果要在较浓的 HCl 溶液中分离铁离子和铝离子，应用哪种树脂？这时哪种离子交换在柱上？哪种离子进入流出液中？

习 题

1. 已知 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-11}$ ，试计算 MgO 悬浊液所能控制的溶液的 pH。

答：9.1 左右

2. 含有 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 的溶液中，若使 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[\text{NH}_4^+] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，能使 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 分离完全吗？

3. 25 时， Br_2 在 CCl_4 和水中的分配比为 29.0，水溶液中的溴用 (1) 等体积；(2) 1/2 体积的 CCl_4 萃取；(3) 1/2 体积的 CCl_4 萃取两次时，萃取效率各为多少？

答：96.7% ; 93.6% ; 99.6%

4. 某一弱酸 HA 的 $K_a = 2 \times 10^{-8}$ ，它在某种有机溶剂和水中的分配系数为 30.0，当水溶液的 (1) $\text{pH} = 1$ ；(2) $\text{pH} = 5$ 时，分配比各为多少？用等体积的有机溶剂萃取，萃取效率各为多少？

答：30.0 ; 10.0 ; 96.8% ; 90.9%

5. 图 13 - 2 和图 13 - 4 中各组分的 R_f 值分别为多少？

定量分析的一般步骤 (General Steps in Quantitative Analysis)

§ 14 - 1 试样的采取和制备

§ 14 - 2 试样的分解

§ 14 - 3 测定方法的选择

§ 14 - 4 分析结果准确度的保证和评价

定量分析大致包括以下几个步骤:取样、试样的分解、干扰组分的分离、测定、数据处理及分析结果的表示。关于各类测定方法的原理和特点,分析结果的计算和处理,以及干扰组分的掩蔽和分离等问题,前面各章已分别讨论。本章仅就试样的采取和处理,分析试样的制备和分解,测定方法的选择以及分析结果准确度的保证和评价,进行讨论。

§ 14 - 1 试样的采取和制备

试样的采取和制备必须保证所取试样具有代表性,即分析试样的组成能代表整批物料的平均组成。否则,无论分析工作做得怎样认真、准确,所得结果也无实际意义;更有害的是提供了无代表性的分析数据,会给实际工作造成严重的混乱。因此,慎重地审查试样的来源,使用正确的取样方法是非常重要的。

取样大致可分三步: 收集粗样(原始试样); 将每份粗样混合或粉碎、缩分,减少至适合分析所需的数量; 制成符合分析用的试样。

根据原始试样的物理性质不同,取样和处理的各步细节会有很大差异。为了保证取样有足够的准确性,又不致花费过多的人力、物力,应该了解取样过程所依据的基本原则、方法。至于各类物料取样的具体操作方法可参阅有关的国家标准或行业标准。

取样的基本原则

正确取样应满足以下几个要求:

- (1) 大批试样(总体)中所有组成部分都有同等的被采集的概率;
- (2) 根据给定的准确度,采取有次序的和随机的取样,使取样的费用尽可能低;
- (3) 将几个取样单元(如车、船、袋或瓶等容器)的试样彻底混合后,再分成若干份,每份分析一次,这样比采用分别分析几个取样单元的办法更优化。

例如取 10 瓶(或袋)随机样本采用不同分析方案进行测定: 分别分析每份样本,即分析 10 次; 混合后取 1/10 测定一次; 混合后再分成三份,各测定一次。由数理统计可知,第 一种分析方案与第 一种所得的精密度相当,但前者分析次数只是后者的 1/3。即混合后再分成若干份分别测定,是最经济最准确的方法。

取样操作方法

试样种类繁多,形态各异,试样的性质和均匀程度也各不相同。因此,首先

将被采取的物料总体分为若干单元。它可以是均匀的气体或液体,也可以是车辆或船装载的物料。其次,了解各取样单元间和各单元内的相对变化。如煤在堆积或运输中出现的偏析,即颗粒大的会滚在堆边上,颗粒小或密度大的会沉在堆下面,细粉甚至可能飞扬。正确划分取样单元和确定取样点是十分重要的。以下,针对不同种类的物料简略讨论一些采样方法。

组成比较均匀的物料 这一类试样包括气体、液体和某些固体,取样单元可以较小。对于大气试样,根据被测组分在空气中存在的状态(气态、蒸气或气溶胶)、浓度,以及测定方法的灵敏度,可用直接法或浓缩法取样。对于贮存于大容器(如贮气柜或槽)内的物料,因密度不同可能影响其均匀性时,应在上、中、下等不同处采取部分试样混匀。对于水样,其代表性和可靠性,首先决定于取样面和取样点的选择,例如江河、湖泊、海域、地下水等取样点的布法就很不一样;其次决定于取样方法,例如表层水、深层水、废水、天然水等水质不同,应采用不同的取样方法,同时还要注意季节的变化。对于含有悬浊物的液槽,在不断搅拌下于不同深度取出若干份样本,以补偿其不均匀性。

如果是较均匀的粉状固体或液体,且分装在数量较大的小容器(如桶、袋或瓶)内,可从总体中按有关标准规定随机地抽取部分容器,再采取部分试样混匀即可。

组成很不均匀的物料 如矿石、煤炭、土壤等,颗粒大小不等,硬度相差也大,组成极不均匀。若是堆成锥形,应从底部周围几个对称点对顶点画线,再沿底线按均匀的间隔按一定数量的比例取样。若物料是采用输送带运送的,可在带的不同横断面取若干份试样。如是用车或船运的,可按散装固体随机抽样,再在每车(或船)中的不同部位多点取样,以克服运输过程中的偏析作用。取出份数越多,试样的组成越具有代表性,但处理时所耗人力、物力将大大增加。因此采样的数量可按统计学处理,选择能达到预期的准确度最节约的采样量。

根据经验,平均试样采取量与试样的均匀度、粒度、易破碎度有关,可按切乔特采样公式估算:

$$Q = K d^2 \quad (14 - 1)$$

式中: Q 为采取平均试样的最低质量(kg); d 为试样中最大颗粒的直径(mm); K 为表征物料特性的缩分系数,可由实验求得,如均匀铁矿, K 值为 $0.02 \sim 0.3$, 不均匀铁矿 K 值为 $0.5 \sim 2.0$, 煤矿 K 值取 $0.3 \sim 0.5$ 。

例如,有一铁矿石最大颗粒直径为 10 mm , 取 $K = 0.1$, 则应采集的原始试样最低质量(Q)为:

$$Q = 0.1 \times 10^2 = 10 \text{ kg}$$

显然,此试样不仅量大且颗粒极不均匀,必须通过多次破碎、过筛、混匀、缩分等手续,制成量小(约 100 ~ 300 g)且均匀的分析试样。

固体试样加工的一般程序是:先用颚式破碎机或球磨机进行粗碎,使试样能通过 4 ~ 6 号筛;再用盘式破碎机进行中碎,使试样能过 20 号筛,然后再经过细磨至所需的粒度。不同性质的试样要求磨细的程度不同,一般要求分析试样能过 100 ~ 200 号筛。

我国标准筛的筛号与相应的孔径见表 14 - 1。

表 14 - 1 标准筛的筛号和孔径

筛号 / 目	10	20	40	60	80	100	120	200
筛孔直径/ m m	2.00	0.83	0.42	0.25	0.177	0.149	0.125	0.074

试样过筛时未通过的粗粒,应再碎至全部通过,决不能随意弃去,否则会影响试样的代表性,因为不易粉碎的粗粒往往具有不同的组成。

试样每经破碎至一定细度后,都需将试样仔细混匀进行缩分。缩分目的是使破碎试样的质量减小,并保证缩分后试样中的组分含量与原始试样一致。缩分方法很多,常用的是所谓四分法。即将试样混匀后,堆成圆锥形,略为压平,由锥中心划成四等份,弃去任意对角的两份,收集留下的两份混匀。每次缩分后保留的试样,其最低质量也应符合式(14 - 1)的要求,如此反复处理至所需的分析试样为止。

将制好的试样分装成两瓶,贴上标签,注明试样的名称、来源和采样日期。一瓶作为正样供分析用,另一瓶备查作副样。试样收到后,一般应尽快分析,否则也应妥善保存,避免试样受潮、风干或变质等。

湿存水的处理

一般固体试样往往含有湿存水。湿存水是试样表面及孔隙中吸附的空气中的水分,其含量随试样的粉碎程度和放置时间而改变,因而试样各组分的相对含量也随湿存水的多少而变化。为了便于比较,试样各组分相对含量的高低常用干基表示。干基是不含湿存水的试样的质量。因此在进行分析之前,必须先将试样烘干(对于受热易分解的物质采用风干或真空干燥的方法干燥)。湿存水的含量,根据烘干前后试样的质量即可计算。

筛号是指每平方英寸内的孔数。

食品检验中常在理化检验前或同时进行感官检验,这时就应在感官检验后再混合均匀取样进行理化检验。

例 称取 10.000 g 工业用煤试样,于 100 ~ 105 °C 烘 1 h 后,称得其质量为 9.460 g,此煤样含湿存水为多少?如另取一份试样测得含硫量为 1.20%,用干基表示的含硫量为多少?

$$\text{解: } W_{\text{湿存水}} = \frac{10.000 - 9.460}{10.000} \times 100\% = 5.40\%$$

$$W_{\text{硫}} = \frac{1.20}{100.00 - 5.40} \times 100\% = 1.27\% \text{ (以干基表示)}$$

湿存水的含量也是决定原料的质量或价格的指标之一。

§ 14 - 2 试样的分解

在一般分析工作中,除干法分析(如光谱分析、差热分析等)外,通常都用湿法分析,即先将试样分解制成溶液再进行分析,因此试样的分解是分析工作的重要步骤之一。它不仅直接关系到待测组分是否转变为适合的测定形态,也关系到以后的分离和测定。如果分解方法选择不当,就会增加不必要的分离手续,给测定造成困难和增大误差,有时甚至使测定无法进行。

分解试样时,带来误差的原因很多。如分解不完全,分解时与试剂和反应器皿作用导致待测组分的损失或玷污,这种现象在测定微量成分时尤应注意。另外,分解试样时应尽量避免引入干扰成分。

选择分解方法时,不仅要考虑对准确度和测定速度的影响,而且要求分解后杂质的分离和测定都易进行。所以,应选择那些分解完全、分解速度快,分离测定较顺利,同时对环境没有污染或很少污染的分解方法。

湿法是用酸或碱溶液来分解试样,一般称为溶解法。干法则用固体碱或酸性物质熔融或烧结来分解试样,一般称为熔融法。此外,还有一些特殊分解法。如热分解法、氧瓶燃烧法、定温灰化法、非水溶剂中金属钠或钾分解法等。在实际工作中,为了保证试样分解完全,各种分解方法常常配合使用。例如,在测定高硅试样中少量元素时,常先用 HF 分解加热除去大量硅,再用其他方法完成分解。

另外,在分解试样时总希望尽量少引入盐类,以免给测定带来困难和误差,所以分解试样尽量采用湿法。在湿法中选择溶剂的原则是:能溶于水的先用水溶解,不溶于水的酸性物质用碱性溶剂,碱性物质用酸性溶剂,还原性物质用氧化性溶剂,氧化性物质用还原性溶剂。

除在常温和加热溶解外,近来也有采用在封闭容器内微波溶解技术。利用试样和适当的溶(熔)剂吸收微波能产生热量加热试样,同时微波产生的交变磁场使介质分子极化,极化分子在高频磁场交替排列导致分子高速振荡,使分子

获得高的能量。由于这两种作用,试样表层不断被搅动破裂,促使试样迅速溶(熔)解,方法可靠和易控制。总之,分解试样时要根据试样的性质,分析项目要求和上述原则,选择一种合适的分解方法。

无机物的分解

溶解法 指在溶液中分解试样。溶解试样常用的溶剂除水以外,还有以下几种:

(1) 盐酸:利用酸中 H^+ 、 Cl^- 的还原性及 Cl^- 与某些金属离子的配位作用,主要用于弱酸盐(如碳酸盐、磷酸盐等)、一些氧化物(如 Fe_2O_3 、 MnO_2 等)、一些硫化物(如 FeS 、 Sb_2S_3 等)及电位次序在氢以前的金属(如 Fe 、 Zn 等)或合金的溶解,还可溶解灼烧过的 Al_2O_3 、 BeO 及某些硅酸盐。

盐酸加 H_2O_2 或 Br_2 等氧化剂,常用来分解铜合金和硫化物矿等,同时还可破坏试样中的有机物,过量的 H_2O_2 和 Br_2 可加热除去。在溶解钢铁时,也常加入少量 HNO_3 以破坏碳化物。

用盐酸分解试样和蒸发其溶液时,必须注意 Ge ()、 As ()、 Sn ()、 Se ()、 Te ()和 Hg ()等氯化物的挥发损失。

(2) 硝酸:硝酸具有强氧化性,除铂、金和某些稀有金属外,浓硝酸能分解几乎所有的金属试样。但铁、铝、铬等在硝酸中由于生成氧化膜而钝化,铈、锡、钨则生成不溶性的酸(偏铈酸、偏锡酸和钨酸),这些金属不宜用硝酸溶解。几乎所有硫化物及其矿石皆可溶于硝酸,但宜在低温下进行,否则将析出硫黄;欲使硫氧化成 SO_4^{2-} ,可用 $HNO_3 + KClO_3$ 或 $HNO_3 + Br_2$ 等混合溶剂。

浓硝酸和浓盐酸按 1:3(体积比)混合的王水,或 3:1 混合的逆王水,以及二者按其他比例的混合形成的混合酸,可用来氧化硫和分解黄铁矿及铬-镍合金钢、钼-铁合金、铜合金等。

试样中有机物的存在常干扰分析,可用浓硝酸加热氧化破坏,也可加入其他酸如 H_2SO_4 或 $HClO_4$ 来分解。

用硝酸溶解试样后,溶液中往往含有 HNO_2 和氮的低价氧化物,它们常能破坏某些有机试剂而影响测定,应煮沸除去。

(3) 硫酸:除碱土金属和铅等硫酸盐外,其他硫酸盐一般都易溶于水,所以硫酸也是重要溶剂之一。其特点是沸点高(338),热的浓硫酸还具有强的脱水和氧化能力,用它分解试样较快。在高温下可用来分解萤石(CaF_2)、独居石(稀土和钍的磷酸盐)等矿物和某些金属及合金(如铁、钴、镍、锌等)。当加热至冒白烟(产生 SO_3)时,可除去试样中低沸点的 HF 、 HCl 、 HNO_3 及氮的氧化物等,并可破坏试样中的有机物。

(4) 高氯酸:浓热的高氯酸具有强的脱水和氧化能力,常用于不锈钢、硫化

物的分解和破坏有机物。由于 HClO_4 的沸点高(203) ,加热蒸发至冒烟时也可驱除低沸点酸,所得残渣加水很易溶解。

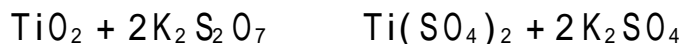
在使用高氯酸时应注意安全。有强脱水剂(如浓硫酸)或有机物、某些还原剂等存在一起加热时,就会发生剧烈的爆炸。所以对含有机物和还原性物质的试样,应先用硝酸加热破坏,然后再用高氯酸分解,或直接用硝酸和高氯酸的混合酸分解,在氧化过程中随时补加硝酸,待试样全部分解后,才能停止加硝酸。一般说来,使用高氯酸必须有硝酸存在,这样才较安全。

(5) 氢氟酸:常与 H_2SO_4 或 HClO_4 等混合使用,分解硅铁、硅酸盐及含钨、铌、钛等试样。这时硅以 SiF_4 形式除去,用 H_2SO_4 或 HClO_4 是为了除去过量的氢氟酸。如有碱土金属和铅时,用 HClO_4 ,有 K^+ 时用 H_2SO_4 。用氢氟酸分解试样,需用铂坩埚或聚四氟乙烯器皿(温度低于 250)在通风柜内进行,并注意防止氢氟酸触及皮肤,以免灼伤(不易愈合)。

(6) 氢氧化钠溶液(20% ~ 30%):可用来分解铝、铝合金及某些酸性氧化物(如 Al_2O_3)等。分解应在银或聚四氟乙烯器皿中进行。

熔融法 熔融法是利用熔剂与试样在高温下进行分解反应,使欲测组分转变为可溶于水或酸的化合物。根据所用的熔剂性质可分为酸熔法和碱熔法两种。

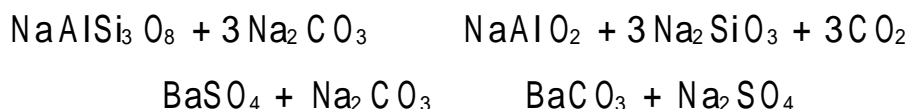
(1) 酸熔法:常用焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)或硫酸氢钾(KHSO_4)作熔剂。 KHSO_4 加热脱水亦生成 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 。这类熔剂在 300 以上可分解一些难溶于酸的碱性或中性氧化物、矿石,如 Fe_2O_3 、刚玉(Al_2O_3)、金红石(TiO_2)等,生成可溶性的硫酸盐。例如:



熔融常在瓷坩埚中进行,熔融温度不宜过高,时间也不要太长,以免硫酸盐再分解成难溶氧化物。熔块冷却后用稀硫酸浸取,有时还加入酒石酸或草酸等配合剂,抑制某些金属离子[如 $\text{Nb}(\quad)$ 、 $\text{Ta}(\quad)$ 等]水解。

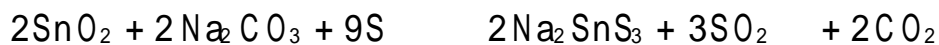
此外,可用 KHF_2 分解稀土和钽的矿物,用它的铵盐可分解一些硫化物及硅酸盐。

(2) 碱熔法:常用的碱性熔剂有碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、过氧化钠或它们的混合熔剂等。 Na_2CO_3 (或 K_2CO_3)可分解一些硅酸盐、酸性炉渣等。例如,钠长石和重晶石的分解:



经高温熔融后均转化为可溶于水和酸的化合物。

为了降低熔融温度,可用 1:1 Na_2CO_3 与 K_2CO_3 混合熔剂(熔点约700℃)。 Na_2CO_3 加少量氧化剂(如 KNO_3 或 KClO_3)的混合熔剂,常用于分解含 S、As、Cr 等的试样,使它们分别分解并氧化为 SO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 。 Na_2CO_3 加入硫,常用于分解含 As、Sb、Sn 等的氧化物、硫化物和合金试样,使它们转变为可溶性硫代酸盐。例如锡石的分解:

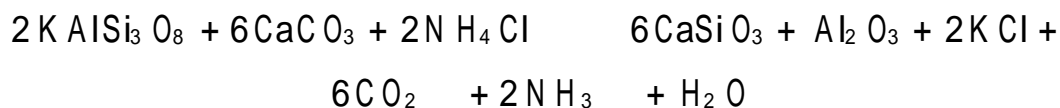


NaOH 和 KOH 是低熔点强碱性熔剂,常用于分解硅酸盐、铝土矿、粘土等试样。在分解难熔物质时,可加入少量 Na_2O_2 或 KNO_3 。

熔融时为了使分解反应完全,通常加入 6~12 倍的过量熔剂。由于熔剂对坩埚腐蚀较严重,所以注意选择适宜的坩埚,以保证分析的准确度。例如以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 进行熔融时,可以在铂、石英甚至瓷坩埚中进行,但若在瓷坩埚中进行,会引入瓷中的组分,如少量铝等,这在分析含有这些元素的试样时就不宜选用。又如,用碳酸钠或碳酸钾作熔剂熔融时可使用铂坩埚;但用氢氧化钠作熔剂时会腐蚀铂器皿,应改用银坩埚或镍坩埚。此时银或镍亦将进入溶液中,但进入溶液的银易以不溶性氯化物形式除去。当用碱性熔剂例如 Na_2O_2 熔融时,还常用价廉的刚玉坩埚。

半熔法(烧结法) 将试样和熔剂在低于熔点的温度下进行反应,若试样磨得很细(如粒径为 0.074 mm),分解时间长一些也可分解完全,又不致侵蚀器皿。烧结可在瓷坩埚中进行。例如,常用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$ (或 ZnO) (1:2) 作熔剂,分解煤或矿石中的硫。其中 Na_2CO_3 作熔剂, MgO 或 ZnO 起疏松和通气作用,使空气中氧将硫氧化为硫酸盐,用水浸出即可测定。为了促使硫定量地氧化,也可在烧结剂中加入少量氧化剂,如 KMnO_4 等。

用 $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 可分解硅酸盐,测定其中的 K^+ 和 Na^+ 。例如用它分解钾长石:



烧结温度为 750~800℃,反应产物仍为粉末状,但 K^+ 、 Na^+ 已转变为氯化物,可用水浸取之。

有机物的分解

溶解法 低级醇、多元酸、糖类、氨基酸、有机酸的碱金属盐,均可用水溶解。许多有机物不溶于水可溶于有机溶剂。例如,酚等有机酸易溶于乙二胺、丁胺等碱性有机溶剂;生物碱等有机碱易溶于甲酸,冰醋酸等酸性有机溶剂。

根据相似相溶原理,极性有机化合物易溶于甲醇、乙醇等极性有机溶剂,非极性有机化合物易溶于 CHCl_3 、 CCl_4 、苯、甲苯等非极性有机溶剂。有关溶剂的选择可参考有关资料,此处不详述。表 14 - 2 列出几种溶解高聚物的有机溶剂。

表 14 - 2 工业高聚物的溶剂

高 聚 物	溶 剂
聚苯乙烯,醋酸纤维,醋酸 - 丁酸纤维素	甲基异丁基酮
聚丙烯腈,聚氯乙烯,聚碳酸酯	二甲替甲酰胺
聚氯乙烯 聚乙烯共聚物	环己酮
聚酰胺	60% 甲酸
聚醚	甲醇

分解法 欲测有机物中的无机元素,分解试样的方法可分湿法和干法两类。

(1) 湿法:常用硫酸、硝酸或混合酸分解试样,在克氏烧瓶中加热,试样中有机物即被氧化成 CO_2 和 H_2O ,金属元素则转变为硝酸盐或硫酸盐,非金属元素则转变为相应的阴离子。此法适用于测定有机物中的金属、硫、卤素等元素。

(2) 干法:典型的分解方式有两种。一种是在充满 O_2 的密闭瓶内,用电火花引燃有机试样,瓶内可盛适当的吸收剂以吸收其燃烧产物,然后用适当方法测定。这种方式叫氧瓶燃烧法。它广泛用于有机物中卤素、硫、磷、硼等元素的测定,也可用于许多有机物中部分金属元素,如 Hg、Zn、Mg、Co 和 Ni 等的测定。

另一种方式是将试样置于敞口皿或坩埚内,在空气中一定温度范围(500 ~ 550)内,加热分解,灰化,所得残渣用适当溶剂溶解后进行测定。这种方式叫定温灰化法。灰化前加入一些添加剂(如 CaO 、 MgO 、 Na_2CO_3 等),可使灰化更有效。此法常用于测定有机物和生物试样中的无机元素,如锑、铬、铁、钼、锶及锌等。近来使用低温灰化操作及装置,如高频电激发的氧气通过试样,温度仅 150 即可使试样分解,这适用于生物试样中 As、Se、Hg 等易挥发元素的测定。

近年来有人提出用 V_2O_5 作熔剂。它的氧化力强,可用于含 N、S、卤素的有机物的分解,释放出的气体可检测出 N、S、卤素等。

§ 14 - 3 测定方法的选择

随着工农业生产和科学技术的发展,对分析化学不断提出了更高的要求 and 任务,同时也为分析化学提供了更多更先进的测定方法,而且一种组分(无机离子或有机官能团等等)可用多种方法测定,因此必须根据不同情况和要求选择

一二种方法。选择测定方法应考虑的一些问题如下:

(1) 测定的具体要求:首先应明确测定的目的及要求,其中主要包括需要测定的组分、准确度及完成测定的速度等。一般对标准物和成品分析的准确度要求较高,微量成分分析则对灵敏度要求较高,而中间控制分析则要求快速简便。例如在无机非金属材料(如粘土、玻璃等等)的分析中,二氧化硅是主要测定项目之一。测定二氧化硅的含量较多采用重量分析法,在试样分解后,在盐酸溶液中蒸干脱水两次,使二氧化硅呈硅酸胶凝状沉淀析出,然后过滤,灼烧至恒重。但得到的二氧化硅往往含有少量杂质,如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 等使结果偏高。若是标准样或管理样,准确度要求更高,应用 HF 和 H_2SO_4 进一步处理,使 SiO_2 转化为 SiF_4 挥发除去,再灼烧至恒重,由减差法求得二氧化硅含量。此法具有干扰少、准确度高、滤液可用于其他组分测定等优点;但操作繁复,时间冗长。如果是成品分析,可只脱水两次,或改用动物胶 - 盐酸脱水一次,这样分析时间就大大缩短。如果是生产过程中的例行分析,则要求更快,就宜采用氟硅酸钾滴定法,参阅章节 § 4 - 7。

(2) 欲测组分的含量范围:在选择测定方法时应考虑欲测组分的含量范围。常量组分多采用滴定分析法(包括电位、电导、库仑和光度等滴定法)和重量分析法,它们的相对误差为千分之几。由于滴定法简便、快速,因此当两者均可应用时,一般选用滴定法。对于微量组分的测定,则应用灵敏度较高的仪器分析法,如分光光度法、原子吸收光谱法、色谱分析法等。这些方法的相对误差一般是百分之几,因此用这些方法测定常量组分时,其准确度就不可能达到滴定法和重量法的那样高;但对微量组分的测定,这些方法的准确度已能满足要求了。例如钢铁中硅的测定,不能用重量法和滴定法,而应用分光光度法或原子吸收光谱法。

(3) 待测组分的性质:了解待测组分的性质常有助于测定方法的选择。例如大部分金属离子均可与 EDTA 形成稳定的螯合物,因此配位滴定法是测定金属离子的重要方法。对于碱金属,特别是钠离子等,由于它们的配合物一般都很不稳定,大部分盐类的溶解度较大,又不具有氧化还原性质,但能发射或吸收一定波长的特征谱线,因此火焰光度法及原子吸收光谱法是较好的测定方法。又如溴能迅速加成于不饱和有机物的双键,因此可用溴酸盐法测定有机物的不饱和度。再如生物碱大多数具有一定的碱性,可用酸碱滴定法测定。

(4) 共存组分的影响:选择测定方法时,必须同时考虑共存组分对测定的影响。例如测定铜矿中的铜时,用 HNO_3 分解试样,选用碘量法测定,其中所含 Fe^{3+} 、 $\text{Sb}(\quad)$ 、 $\text{As}(\quad)$ 及过量 HNO_3 , 都能氧化 I^- 而干扰测定;若选用配位滴定法, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等能与 EDTA 配位,也干扰测定;若用原子吸收光谱

法,则一般元素 Fe、Zn、Pb、Al、Co、Ni、Ca、Mg 等均不干扰,但 H_2SO_4 (或 SO_4^{2-}) 存在时可使吸收值降低产生负干扰。因此,如果没有合适的直接测定法,应改变测定条件,加入适当的掩蔽剂或进行分离,排除各种干扰后再行测定。

(5) 实验室条件:选择测定方法时,还要考虑实验室是否具备所需条件。例如,现有仪器的精密度和灵敏度,所需试剂和水的纯度以及实验室的温度、湿度和防尘等实际情况。有些方法虽能在很短时内分析成批试样,很适合于例行分析,但需要昂贵的仪器,一般实验室不一定具备,也只能选用其他方法。

一个理想的分析方法应该是灵敏度高、检出限低、精密度佳、准确度高及操作简便,但在实际中往往很难同时满足这些要求,所以需要综合考虑各个指标,对选择的各方法进行综合分析。最近邓勃提出一个综合评价分析方法的函数,它主要包括了表征分析方法特征的各参数:标准偏差(S)、检出限(q_L)、灵敏度(b)、测定次数(n_p)、系统误差()及置信概率(t_f)等。

选择分析方法时,首先查阅有关文献,然后根据上述原则判定切实可行的分析方案,通过实验进行修改完善,最好应用标准样或管理(合成)样判断方法的准确度和精密度,确认能满足分析的要求后,再进行试样的测定。

§ 14 - 4 分析结果准确度的保证和评价

众所周知,任何测定都会产生误差,要使分析的准确度得到保证,必须使所有的误差,包括系统误差、偶然误差,甚至过失误差,减小到预期的水平。因此,一方面要采取一系列减小误差的措施,对整个分析过程进行质量控制;另一方面要采用行之有效的方法对分析结果进行评价,及时发现分析过程中的问题,确保分析结果的可靠性。

对分析结果的评价,就是对分析结果是否“可取”作出判断。质量评价方法通常可分为“实验室内”和“实验室间”两种。实验室内的质量评价包括:通过多次重复测定确定偶然误差;用标准物质或其他可靠的分析方法检验系统误差;用互换仪器以发现仪器误差,交换操作者以发现操作误差;绘制质量控制图以便及时发现测量过程中的问题。实验室间的质量评价由一个中心实验室指导进行。它将标准样(或管理样)分发给参加的各实验室,可考核各实验室的工作质量,评价这些实验室间是否存在明显的系统误差。

在国家标准 GB 4471—1989 中规定了化工产品试验方法精密度、室间试验方法的重复性和再现性的计算方法及判断原则。有关产品的技术指标及分析方法允许差的规定值可参阅相关的国家标准或行业标准。

例如,在 GB 4553—1984 中,有关硝酸钠的各项技术指标及平行两次的允

许差如下：

技术指标	规格/ %		允许差/ %
	一级	二级	
NaNO ₃	99.2	98.3	0.3* 0.5*
水分	2.0	2.0	0.1
水不溶物	0.08	—	0.008
NaCl	0.40	—	0.03
Na ₂ CO ₃	0.10	—	0.01

* 平行测定两次结果之差 0.3%，不同试验室结果之差 0.5%。

假设测定一级品含量的平行结果为 99.15% 和 99.30%，它们之差小于 0.3%，可取平均值 99.2%；如果平行结果为 99.15% 和 99.50%，表明已超差应重做。

对于一种新的试验方法，要检查其准确度和精密度，可用标准样（或管理样）与未知样作平行测定，将测定标准样的结果与标准值比较，检验是否存在显著性差异。如无显著差异，可认为新方法是可靠的。也可采用回收试验，即在试样中加入一定量的待测组分，在最佳条件下测定，平行测定 10 次计算各次的回收率 $\frac{\text{测得值}}{\text{加入量}} \times 100\%$ ，如微量组分的平均回收率达 95% ~ 105%，认为测定可靠，同时在相同条件下，测定该组分检测下限的精密度，其相对标准偏差为 5% ~ 10%，即可认为此法的准确度和精密度均符合要求。

另外，在工业生产的质量控制和日常分析测试数据的有效性检验时，常用质量控制图。它是一种最简单、最有效的统计技术。控制图通常由一条中心线（如标准值或平均值）和对应于置信概率 95% 或 99.7% 的 2σ 或 3σ （在一定条件下， σ 是已知的）的上下控制线组成。

例如，某室每天测定组成大体一致的试样中的组分（A），在分析的同时可插入一个或几个标准样，然后将标准样的测定值按时间顺序点在图上。图中用一条中心（实）线代表标样中 A 的标准值（ μ ），在此中心线的上下分别画出 $\pm 2\sigma$ 的虚线作上下警告限， $\pm 3\sigma$ 的实线作为上下控制限，如图 14 - 1 所示。图中的点表明落在 $\pm 3\sigma$ 控制限外的测定值出现的机会是 0.3%。显然，在第 3, 5 两日出现了较大的偏差，这表明精密度已失控。就是说这两天的分析结果不可靠，可能存在过失误差或仪器失灵，试剂变质，环境异常等，应查明原因后重新测定。如重新测定，其值仍在 $\mu \pm 3\sigma$ 以外，那就表明当日的产品质量有了问题，应进一步查清处理。

以平均值绘控制图，应用最广（也有用标准偏差或极差来绘图的）。它是检验测量过程是否存在过失误差、平均值漂移及数据缓慢波动的有效方法。

图 14 - 1 质量控制图

当试样中所有组分都已测定时,还可用求和法和离子平衡法来检验分析结果的准确度。求和法是求算各组分的百分含量总和,当总和在 99.8 ~ 100.2 范围内时,可认为测定结果是相当满意的。如总和显然低于 100,则表示可能漏测 1~2 个组分或测定结果偏低(存在系统误差)。离子平衡法是指检验无机试样中阴离子和阳离子的电荷总数,如果电荷总数相等,或相差甚小,可认为分析结果是满意的。

思 考 题

1. 在进行农业试验时,需要了解微量元素对农作物栽培的影响。某人从试验田中挖一小铲泥土试样,送化验室测定。试问由此试样所得分析结果有无意义。如何采样才正确?
2. 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试样,混匀后取部分试样送分析室。分析人员用不同方法测定其中有害化学组分的含量。这样做对不对?为什么?
3. 怎样溶解下列试样:锡青铜(Cu:80%, Sn:15%, Zn:5%)、高钨钢、纯铝、银币、玻璃(不测硅)、方解石。
4. 欲测石灰石(CaCO_3)和白云石[$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]中钙、镁的含量,怎样测定才能得到较准确的结果?
5. 当试样中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量较高时怎样用配位滴定法测定其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量?还可采用什么方法快速测定?
6. 某连续生产的控制分析结果为:11.7, 10.9, 11.3, 11.5, 11.1, 11.3, 11.8, 11.5, 11.2, 10.7, 11.2, 10.8, 11.3, 11.4, 10.4, 10.4, 10.9, 10.6, 10.7。根据现有数据和 95% 置信限绘制控制图。试判断生产和测定是否有问题?

附 录

- 附录一 弱酸和弱碱的离解常数
- 附录二 常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度
- 附录三 常用的缓冲溶液
- 附录四 金属配合物的稳定常数
- 附录五 金属离子与氨羧配位剂形成的配合物的稳定常数($\lg K_{MY}$)
- 附录六 一些金属离子的 $\lg K_{M(OH)}$ 值
- 附录七 标准电极电位(18 ~ 25 °C)
- 附录八 条件电极电位 E^{\ominus}
- 附录九 难溶化合物的溶度积常数(18 °C)
- 附录十 国际相对原子质量表(1997 年)
- 附录十一 一些化合物的相对分子质量

附录一 弱酸和弱碱的离解常数


酸

名 称	温度/	离解常数 K_a	p K_a
砷酸 H_3AsO_4	18	$K_{a_1} = 5.6 \times 10^{-3}$	2.25
		$K_{a_2} = 1.7 \times 10^{-7}$	6.77
		$K_{a_3} = 3.0 \times 10^{-12}$	11.50
硼酸 H_3BO_3	20	$K_a = 5.7 \times 10^{-10}$	9.24
氢氰酸 HCN	25	$K_a = 6.2 \times 10^{-10}$	9.21
碳酸 H_2CO_3	25	$K_{a_1} = 4.2 \times 10^{-7}$	6.38
		$K_{a_2} = 5.6 \times 10^{-11}$	10.25
铬酸 H_2CrO_4	25	$K_{a_1} = 1.8 \times 10^{-1}$	0.74
		$K_{a_2} = 3.2 \times 10^{-7}$	6.49
氢氟酸 HF	25	$K_a = 3.5 \times 10^{-4}$	3.46
亚硝酸 $HN O_2$	25	$K_a = 4.6 \times 10^{-4}$	3.37
磷酸 H_3PO_4	25	$K_{a_1} = 7.6 \times 10^{-3}$	2.12
		$K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}$	7.20
		$K_{a_3} = 4.4 \times 10^{-13}$	12.36
硫化氢 H_2S	25	$K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-7}$	6.89
		$K_{a_2} = 7.1 \times 10^{-15}$	14.15
亚硫酸 H_2SO_3	18	$K_{a_1} = 1.5 \times 10^{-2}$	1.82
		$K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-7}$	7.00
硫酸 H_2SO_4	25	$K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-2}$	1.99
甲酸 $HCOOH$	20	$K_a = 1.8 \times 10^{-4}$	3.74
醋酸 CH_3COOH	20	$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$	4.74
一氯乙酸 $CH_2ClCOOH$	25	$K_a = 1.4 \times 10^{-3}$	2.86
二氯乙酸 $CHCl_2COOH$	25	$K_a = 5.0 \times 10^{-2}$	1.30
三氯乙酸 CCl_3COOH	25	$K_a = 0.23$	0.64
草酸 $H_2C_2O_4$	25	$K_{a_1} = 5.9 \times 10^{-2}$	1.23
		$K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5}$	4.19
琥珀酸 $(CH_2COOH)_2$	25	$K_{a_1} = 6.4 \times 10^{-5}$	4.19
		$K_{a_2} = 2.7 \times 10^{-6}$	5.57
酒石酸 $CH(OH)COOH$ $CH(OH)COOH$	25	$K_{a_1} = 9.1 \times 10^{-4}$	3.04
		$K_{a_2} = 4.3 \times 10^{-5}$	4.37

续表

名称	温度/	离解常数 K_a	pK_a
柠檬酸 CH_2COOH	18	$K_{a_1} = 7.4 \times 10^{-4}$	3.13
$\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$		$K_{a_2} = 1.7 \times 10^{-5}$	4.76
CH_2COOH		$K_{a_3} = 4.0 \times 10^{-7}$	6.40
苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	20	$K_a = 1.1 \times 10^{-10}$	9.95
苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	25	$K_a = 6.2 \times 10^{-5}$	4.21
水杨酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	18	$K_{a_1} = 1.07 \times 10^{-3}$	2.97
		$K_{a_2} = 4 \times 10^{-14}$	13.40
邻苯二甲酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	25	$K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-3}$	2.89
		$K_{a_2} = 2.9 \times 10^{-6}$	5.54

碱

名称	温度/	离解常数 K_b	pK_b
氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25	$K_b = 1.8 \times 10^{-5}$	4.74
羟胺 NH_2OH	20	$K_b = 9.1 \times 10^{-9}$	8.04
苯胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	25	$K_b = 4.6 \times 10^{-10}$	9.34
乙二胺 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	25	$K_{b_1} = 8.5 \times 10^{-5}$	4.07
		$K_{b_2} = 7.1 \times 10^{-8}$	7.15
六亚甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	25	$K_b = 1.4 \times 10^{-9}$	8.85
吡啶 	25	$K_b = 1.7 \times 10^{-9}$	8.77

附录二 常用的酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度

酸

相对密度 (15)	HCl 的浓度		HNO ₃ 的浓度		H ₂ SO ₄ 的浓度	
	$\text{g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
1.02	4.13	1.15	3.70	0.6	3.1	0.3
1.04	8.16	2.3	7.26	1.2	6.1	0.6
1.05	10.2	2.9	9.0	1.5	7.4	0.8

续表

相对密度 (15)	HCl 的浓度		HNO ₃ 的浓度		H ₂ SO ₄ 的浓度	
	g·(100 g) ⁻¹	mol·L ⁻¹	g·(100 g) ⁻¹	mol·L ⁻¹	g·(100 g) ⁻¹	mol·L ⁻¹
1.06	12.2	3.5	10.7	1.8	8.8	0.9
1.08	16.2	4.8	13.9	2.4	11.6	1.3
1.10	20.0	6.0	17.1	3.0	14.4	1.6
1.12	23.8	7.3	20.2	3.6	17.0	2.0
1.14	27.7	8.7	23.3	4.2	19.9	2.3
1.15	29.6	9.3	24.8	4.5	20.9	2.5
1.19	37.2	12.2	30.9	5.8	26.0	3.2
1.20			32.3	6.2	27.3	3.4
1.25			39.8	7.9	33.4	4.3
1.30			47.5	9.8	39.2	5.2
1.35			55.8	12.0	44.8	6.2
1.40			65.3	14.5	50.1	7.2
1.42			69.8	15.7	52.2	7.6
1.45					55.0	8.2
1.50					59.8	9.2
1.55					64.3	10.2
1.60					68.7	11.2
1.65					73.0	12.3
1.70					77.2	13.4
1.84					95.6	18.0

碱

相对密度 (15)	NH ₃ 水的浓度		NaOH 的浓度		KOH 的浓度	
	g·(100 g) ⁻¹	mol·L ⁻¹	g·(100 g) ⁻¹	mol·L ⁻¹	g·(100 g) ⁻¹	mol·L ⁻¹
0.88	35.0	18.0				
0.90	28.3	15				
0.91	25.0	13.4				
0.92	21.8	11.8				
0.94	15.6	8.6				
0.96	9.9	5.6				
0.98	4.8	2.8				
1.05			4.5	1.25	5.5	1.0
1.10			9.0	2.5	10.9	2.1

续表

相对密度 (15)	NH ₃ 水的浓度		NaOH 的浓度		KOH 的浓度	
	g·(100 g) ⁻¹	mol·L ⁻¹	g·(100 g) ⁻¹	mol·L ⁻¹	g·(100 g) ⁻¹	mol·L ⁻¹
1.15			13.5	3.9	16.1	3.3
1.20			18.0	5.4	21.2	4.5
1.25			22.5	7.0	26.1	5.8
1.30			27.0	8.8	30.9	7.2
1.35			31.8	10.7	35.5	8.5

附录三 常用的缓冲溶液

1. 几种常用缓冲溶液的配制

pH	配 制 方 法
0	1 mol·L ⁻¹ HCl [*]
1	0.1 mol·L ⁻¹ HCl
2	0.01 mol·L ⁻¹ HCl
3.6	NaOAc·3H ₂ O 8 g,溶于适量水中,加 6 mol·L ⁻¹ HOAc 134 mL,稀释至 500 mL
4.0	NaOAc·3H ₂ O 20 g,溶于适量水中,加 6 mol·L ⁻¹ HOAc 134 mL,稀释至 500 mL
4.5	NaOAc·3H ₂ O 32 g,溶于适量水中,加 6 mol·L ⁻¹ HOAc 68 mL,稀释至 500 mL
5.0	NaOAc·3H ₂ O 50 g,溶于适量水中,加 6 mol·L ⁻¹ HOAc 34 mL,稀释至 500 mL
5.7	NaOAc·3H ₂ O 100 g,溶于适量水中,加 6 mol·L ⁻¹ HOAc 13 mL,稀释至 500 mL
7	NH ₄ OAc 77 g,用水溶解后,稀释至 500 mL
7.5	NH ₄ Cl 60 g,溶于适量水中,加 15 mol·L ⁻¹ 氨水 1.4 mL,稀释至 500 mL
8.0	NH ₄ Cl 50 g,溶于适量水中,加 15 mol·L ⁻¹ 氨水 3.5 mL,稀释至 500 mL
8.5	NH ₄ Cl 40 g,溶于适量水中,加 15 mol·L ⁻¹ 氨水 8.8 mL,稀释至 500 mL
9.0	NH ₄ Cl 35 g,溶于适量水中,加 15 mol·L ⁻¹ 氨水 24 mL,稀释至 500 mL
9.5	NH ₄ Cl 30 g,溶于适量水中,加 15 mol·L ⁻¹ 氨水 65 mL,稀释至 500 mL
10.0	NH ₄ Cl 27 g,溶于适量水中,加 15 mol·L ⁻¹ 氨水 197 mL,稀释至 500 mL
10.5	NH ₄ Cl 9 g,溶于适量水中,加 15 mol·L ⁻¹ 氨水 175 mL,稀释至 500 mL
11	NH ₄ Cl 3 g,溶于适量水中,加 15 mol·L ⁻¹ 氨水 207 mL,稀释至 500 mL
12	0.01 mol·L ⁻¹ NaOH ^{**}
13	0.1 mol·L ⁻¹ NaOH

* Cl⁻ 对测定有妨碍时,可用 HNO₃。

** Na⁺ 对测定有妨碍时,可用 KOH。

2 几种温度下,标准缓冲溶液的 pH 值

温度/ 温度/	0.05 mol·L ⁻¹ 草酸 三氢钾	25 饱和酒石 酸氢钾	0.05 mol·L ⁻¹ 邻苯二甲 酸氢钾	0.025 mol·L ⁻¹ KH ₂ PO ₄ + 0.025 mol·L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄	0.008 695 mol·L ⁻¹ KH ₂ PO ₄ + 0.030 43 mol·L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄	0.01 mol·L ⁻¹ 硼砂	25 饱和氢 氧化钙
10	1.670	—	3.998	6.923	7.472	9.332	13.011
15	1.672	—	3.999	6.900	7.448	9.276	12.820
20	1.675	—	4.002	6.881	7.429	9.225	12.637
25	1.679	3.559	4.008	6.865	7.413	9.180	12.460
30	1.683	3.551	4.015	6.853	7.400	9.139	12.292
40	1.694	3.547	4.035	6.838	7.380	9.068	11.975
50	1.707	3.555	4.060	6.833	7.367	9.011	11.697
60	1.723	3.573	4.091	6.836	—	8.962	11.426

3. 25 时几种缓冲溶液的 pH 值

50 mL 0.1 mol·L⁻¹ 三羟甲基氨基甲烷 + x mL 0.1 mol·L⁻¹ HCl, 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
7.00	46.6	8.20	22.9
7.20	44.7	8.40	17.2
7.40	42.0	8.60	12.4
7.60	38.5	8.80	8.5
7.80	34.5	9.00	5.7
8.00	29.2		

50 mL 0.025 mol·L⁻¹ Na₂B₄O₇ + x mL 0.1 mol·L⁻¹ HCl 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
8.00	20.5	8.60	13.5
8.20	18.8	8.80	9.4
8.40	16.6	9.00	4.6

50 mL 0.025 mol·L⁻¹ Na₂B₄O₇ + x mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
9.20	0.9	10.20	20.5
9.40	6.2	10.40	22.1
9.60	11.1	10.60	23.3
9.80	15.0	10.80	24.25
10.00	18.3		

50 mL 0.05 mol·L⁻¹ NaHCO₃ + x mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH, 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
9.60	5.0	10.40	16.5
9.80	7.6	10.60	19.1
10.00	10.7	10.80	21.2
10.20	13.8	11.00	22.7

50 mL 0.05 mol·L⁻¹ Na₂HPO₄ + x mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH, 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
11.00	4.1	11.60	13.5
11.20	6.3	11.80	19.4
11.40	9.1	12.00	26.9

25 mL 0.2 mol·L⁻¹ KCl + x mL 0.2 mol·L⁻¹ NaOH, 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
12.00	6.0	12.60	25.6
12.20	10.2	12.80	41.2
12.40	16.2	13.00	66.0

25 mL 0.2 mol·L⁻¹ KCl + x mL 0.2 mol·L⁻¹ HCl, 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
1.00	67.0	1.60	16.2
1.20	42.5	1.80	10.2
1.40	26.6	2.00	6.5

50 mL 0.1 mol·L⁻¹ 邻苯二甲酸氢钾 + x mL 0.1 mol·L⁻¹ HCl, 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
2.20	49.5	3.20	15.7
2.40	42.2	3.40	10.4
2.60	35.4	3.60	6.3
2.80	28.9	3.80	2.9
3.00	22.3	4.00	0.1

50 mL 0.1 mol·L⁻¹ 邻苯二甲酸氢钾 + x mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH, 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
4.20	3.0	5.20	28.8
4.40	6.6	5.40	34.1
4.60	11.1	5.60	38.8
4.80	16.5	5.80	42.3
5.00	22.6		

50 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ + x mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
5.80	3.6	7.00	29.1
6.00	5.6	7.20	34.7
6.20	8.1	7.40	39.1
6.40	11.6	7.60	42.8
6.60	16.4	7.80	45.3
6.80	22.4	8.00	46.7

50 mL H_3BO_3 和 HCl 各为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中加入 x mL
 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 稀释至 100 mL

pH	x	pH	x
8.00	3.9	9.20	26.4
8.20	6.0	9.40	32.1
8.40	8.6	9.60	36.9
8.60	11.8	9.80	40.6
8.80	15.8	10.00	43.7
9.00	20.8	10.20	46.2

附录四 金属配合物的稳定常数

金属离子	离子强度	n	$\lg n$
氨配合物			
Ag^+	0.1	1, 2	3.40, 7.40
Cd^{2+}	0.1	1, ..., 6	2.60, 4.65, 6.04, 6.92, 6.6, 4.9
Co^{2+}	0.1	1, ..., 6	2.05, 3.62, 4.61, 5.31, 5.43, 4.75
Cu^{2+}	2	1, ..., 4	4.13, 7.61, 10.48, 12.59
Ni^{2+}	0.1	1, ..., 6	2.75, 4.95, 6.64, 7.79, 8.50, 8.49
Zn^{2+}	0.1	1, ..., 4	2.27, 4.61, 7.01, 9.06
氟配合物			
Al^{3+}	0.53	1, ..., 6	6.1, 11.15, 15.0, 17.7, 19.4, 19.7
Fe^{3+}	0.5	1, 2, 3	5.2, 9.2, 11.9
Th^{4+}	0.5	1, 2, 3	7.7, 13.5, 18.0
TiO^{2+}	3	1, ..., 4	5.4, 9.8, 13.7, 17.4
Sn^{4+}	*	6	25
Zr^{4+}	2	1, 2, 3	8.8, 16.1, 21.9

续表

金属离子	离子强度	n	lg K_n
氯配合物			
Ag ⁺	0.2	1, ..., 4	2.9, 4.7, 5.0, 5.9
Hg ²⁺	0.5	1, ..., 4	6.7, 13.2, 14.1, 15.1
碘配合物			
Cd ²⁺	*	1, ..., 4	2.4, 3.4, 5.0, 6.15
Hg ²⁺	0.5	1, ..., 4	12.9, 23.8, 27.6, 29.8
氰配合物			
Ag ⁺	0~0.3	1, ..., 4	—, 21.1, 21.8, 20.7
Cd ²⁺	3	1, ..., 4	5.5, 10.6, 15.3, 18.9
Cu ⁺	0	1, ..., 4	—, 24.0, 28.6, 30.3
Fe ²⁺	0	6	35.4
Fe ³⁺	0	6	43.6
Hg ²⁺	0.1	1, ..., 4	18.0, 34.7, 38.5, 41.5
Ni ²⁺	0.1	4	31.3
Zn ²⁺	0.1	4	16.7
硫氰酸配合物			
Fe ³⁺	*	1, ..., 5	2.3, 4.2, 5.6, 6.4, 6.4
Hg ²⁺	1	1, ..., 4	—, 16.1, 19.0, 20.9
硫代硫酸配合物			
Ag ⁺	0	1, 2	8.82, 13.5
Hg ²⁺	0	1, 2	29.86, 32.26
柠檬酸配合物			
Al ³⁺	0.5	1	20.0
Cu ²⁺	0.5	1	18
Fe ³⁺	0.5	1	25
Ni ²⁺	0.5	1	14.3
Pb ²⁺	0.5	1	12.3
Zn ²⁺	0.5	1	11.4
磺基水杨酸配合物			
Al ³⁺	0.1	1, 2, 3	12.9, 22.9, 29.0
Fe ³⁺	3	1, 2, 3	14.4, 25.2, 32.2
乙酰丙酮配合物			
Al ³⁺	0.1	1, 2, 3	8.1, 15.7, 21.2
Cu ²⁺	0.1	1, 2	7.8, 14.3
Fe ³⁺	0.1	1, 2, 3	9.3, 17.9, 25.1
邻二氮杂菲配合物			
Ag ⁺	0.1	1, 2	5.02, 12.07

续表

金属离子	离子强度	n	lg K_n
Cd ²⁺	0.1	1, 2, 3	6.4, 11.6, 15.8
Co ²⁺	0.1	1, 2, 3	7.0, 13.7, 20.1
Cu ²⁺	0.1	1, 2, 3	9.1, 15.8, 21.0
Fe ²⁺	0.1	1, 2, 3	5.9, 11.1, 21.3
Hg ²⁺	0.1	1, 2, 3	—, 19.65, 23.35
Ni ²⁺	0.1	1, 2, 3	8.8, 17.1, 24.8
Zn ²⁺	0.1	1, 2, 3	6.4, 12.15, 17.0
乙二胺配合物			
Ag ⁺	0.1	1, 2	4.7, 7.7
Cd ²⁺	0.1	1, 2	5.47, 10.02
Cu ²⁺	0.1	1, 2	10.55, 19.60
Co ²⁺	0.1	1, 2, 3	5.89, 10.72, 13.82
Hg ²⁺	0.1	2	23.42
Ni ²⁺	0.1	1, 2, 3	7.66, 14.06, 18.59
Zn ²⁺	0.1	1, 2, 3	5.71, 10.37, 12.08

* 离子强度不定。

附录五 金属离子与氨羧配位剂形成的配合物的 稳定常数 (lg K_{MY})

I = 0.1 t = 20 ~ 25

金属离子	EDTA	EGTA	DCTA
Ag ⁺	7.32		
Al ³⁺	16.3		17.6
Ba ²⁺	7.86	8.4	8.0
Be ²⁺	9.20		
Bi ³⁺	27.94		24.1
Ca ²⁺	10.69	11.0	12.5
Ce ³⁺	15.98		
Cd ²⁺	16.46	15.6	19.2
Co ²⁺	16.31	12.3	18.9
Co ³⁺	36.0		
Cr ³⁺	23.4		
Cu ²⁺	18.80	17	21.3
Fe ²⁺	14.33		18.2

续表

金属离子	EDTA	EGTA	DCTA
Fe^{3+}	25.1		29.3
Hg^{2+}	21.8	23.2	24.3
La^{3+}	15.50	15.6	
Mg^{2+}	8.69	5.2	10.3
Mn^{2+}	13.87	10.7	16.8
Na^+	1.66		
Ni^{2+}	18.60	17.0	19.4
Pb^{2+}	18.04	15.5	19.7
Pt^{3+}	16.31		
Sn^{2+}	22.1		
Sr^{2+}	8.73	6.8	10.0
Th^{4+}	23.2		23.2
Ti^{3+}	21.3		
TiO^{2+}	17.3		
UO_2^{2+}	~ 10		
U^{4+}	25.8		
VO_2^+	18.1		
VO^{2+}	18.8		
Y^{3+}	18.09		
Zn^{2+}	16.50	14.5	18.7

附录六 一些金属离子的 $\lg M(OH)$ 值

金属离子	离子强度	pH													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al^{3+}	2					0.4	1.3	5.3	9.3	13.3	17.3	21.3	25.3	29.3	33.3
Bi^{3+}	3	0.1	0.5	1.4	2.4	3.4	4.4	5.4							
Ca^{2+}	0.1													0.3	1.0
Cd^{2+}	3									0.1	0.5	2.0	4.5	8.1	12.0
Co^{2+}	0.1								0.1	0.4	1.1	2.2	4.2	7.2	10.2
Cu^{2+}	0.1								0.2	0.8	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7
Fe^{2+}	1									0.1	0.6	1.5	2.5	3.5	4.5
Fe^{3+}	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^{2+}	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^{3+}	3										0.3	1.0	1.9	2.9	3.9

续表

金属 离子	离子 强度	pH													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Mg ²⁺	0.1											0.1	0.5	1.3	2.3
Mn ²⁺	0.1										0.1	0.5	1.4	2.4	3.4
Ni ²⁺	0.1									0.1	0.7	1.6			
Pb ²⁺	0.1							0.1	0.5	1.4	2.7	4.7	7.4	10.4	13.4
Th ⁴⁺	1				0.2	0.8	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
Zn ²⁺	0.1									0.2	2.4	5.4	8.5	11.8	15.5

附录七 标准电极电位(18 ~ 25)

半 反 应	破 / V
Li ⁺ + e ⁻ Li	- 3.045
K ⁺ + e ⁻ K	- 2.924
Ba ²⁺ + 2e ⁻ Ba	- 2.90
Sr ²⁺ + 2e ⁻ Sr	- 2.89
Ca ²⁺ + 2e ⁻ Ca	- 2.76
Na ⁺ + e ⁻ Na	- 2.711
Mg ²⁺ + 2e ⁻ Mg	- 2.375
Al ³⁺ + 3e ⁻ Al	- 1.706
ZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ Zn + 4OH ⁻	- 1.216
Mn ²⁺ + 2e ⁻ Mn	- 1.18
Sn(OH) ₆ ²⁻ + 2e ⁻ HSnO ₂ ⁻ + 3OH ⁻ + H ₂ O	- 0.96
SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	- 0.92
TiO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ Ti + 2H ₂ O	- 0.89
2H ₂ O + 2e ⁻ H ₂ + 2OH ⁻	- 0.828
HSnO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ Sn + 3OH ⁻	- 0.79
Zn ²⁺ + 2e ⁻ Zn	- 0.763
Cr ³⁺ + 3e ⁻ Cr	- 0.74
AsO ₄ ³⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ AsO ₂ ⁻ + 4OH ⁻	- 0.71
S + 2e ⁻ S ²⁻	- 0.508
2CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ H ₂ C ₂ O ₄	- 0.49
Cr ³⁺ + e ⁻ Cr ²⁺	- 0.41
Fe ²⁺ + 2e ⁻ Fe	- 0.409

续表

半 反 应	电 位 / V
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	- 0.403
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	- 0.361
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	- 0.28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	- 0.246
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	- 0.15
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	- 0.136
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	- 0.126
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	- 0.12
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	- 0.036
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0.036
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.01
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.10
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.09
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.10
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{水溶液})$	0.141
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.158
$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.158
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.20
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0.26
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- (0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH})$	0.268
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.340
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.36
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.40
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.522
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	0.534
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.535
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0.56
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0.56
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HASO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.56
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.58
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.682
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77

续表

半 反 应	电 位 / V
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.796
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.799
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.851
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0.907
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.99
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.00
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.03
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.08
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.195
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+$	1.29
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.44
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.443
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.491
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1.842
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.00
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87

附录八 条件电极电位 砷

半 反 应	砷 / V	介 质
$\text{Ag}(\text{ }) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	1.927	4 mol·L ⁻¹ HNO ₃
$\text{Ce}(\text{ }) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}(\text{ })$	1.70	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
	1.61	1 mol·L ⁻¹ HNO ₃
	1.44	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	1.28	1 mol·L ⁻¹ HCl
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1.85	4 mol·L ⁻¹ HNO ₃
$\text{Co}(\text{乙二胺})_3^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{乙二胺})_3^{2+}$	-0.2	0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃ + 0.1 mol·L ⁻¹ 乙二胺
$\text{Cr}(\text{ }) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{ })$	-0.40	5 mol·L ⁻¹ HCl
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.00	1 mol·L ⁻¹ HCl
	1.025	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
	1.08	3 mol·L ⁻¹ HCl
	1.05	2 mol·L ⁻¹ HCl
	1.15	4 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.12	1 mol·L ⁻¹ NaOH
$\text{Fe}(\text{ }) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{ })$	0.73	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
	0.71	0.5 mol·L ⁻¹ HCl
	0.68	1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	0.68	1 mol·L ⁻¹ HCl
	0.46	2 mol·L ⁻¹ H ₃ PO ₄
	0.51	1 mol·L ⁻¹ HCl + 0.25 mol·L ⁻¹ H ₃ PO ₄
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.557	1 mol·L ⁻¹ HCl
	0.557	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
$\text{Fe}(\text{EDTA})^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{EDTA})^{2-}$	0.12	0.1 mol·L ⁻¹ EDTA pH4~6
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.48	0.01 mol·L ⁻¹ HCl
	0.56	0.1 mol·L ⁻¹ HCl
	0.71	1 mol·L ⁻¹ HCl
	0.72	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
$\text{I}_2(\text{水}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.628	1 mol·L ⁻¹ H ⁺
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	0.545	1 mol·L ⁻¹ H ⁺
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.45	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
	1.27	8 mol·L ⁻¹ H ₃ PO ₄

续表

半 反 应	电 位 / V	介 质
$\text{Os}(\text{ }) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os}(\text{ })$	0.79	$5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$
$\text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.14	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.16	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$
$\text{Sb}(\text{ }) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb}(\text{ })$	0.75	$3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$
$\text{Sb}(\text{OH})_6^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.428	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.675	$10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$
$\text{Ti}(\text{ }) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{ })$	-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	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$
$\text{Pb}(\text{ }) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.32	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc}$
	-0.14	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}(\text{ }) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.41	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

附录九 难溶化合物的溶度积常数(18)

难溶化合物	化 学 式	溶度积 K_{sp}	
氢氧化铝	$\text{Al}(\text{OH})_3$	2×10^{-32}	
溴酸银	AgBrO_3	5.77×10^{-5}	25
溴化银	AgBr	4.1×10^{-13}	
碳酸银	Ag_2CO_3	6.15×10^{-12}	25
氯化银	AgCl	1.56×10^{-10}	25
铬酸银	Ag_2CrO_4	9×10^{-12}	25
氢氧化银	AgOH	1.52×10^{-8}	20
碘化银	AgI	1.5×10^{-16}	25
硫化银	Ag_2S	1.6×10^{-49}	
硫氰酸银	AgSCN	4.9×10^{-13}	
碳酸钡	BaCO_3	8.1×10^{-9}	25
铬酸钡	BaCrO_4	1.6×10^{-10}	
草酸钡	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1.62×10^{-7}	
硫酸钡	BaSO_4	8.7×10^{-11}	
氢氧化铋	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	4.0×10^{-31}	
氢氧化铬	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	5.4×10^{-31}	
硫酸镉	CdS	3.6×10^{-29}	

续表

难溶化合物	化 学 式	溶度积 K_{sp}	
碳酸钙	CaCO_3	8.7×10^{-9}	25
氟化钙	CaF_2	3.4×10^{-11}	
草酸钙	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.78×10^{-9}	
硫酸钙	CaSO_4	2.45×10^{-5}	25
硫化钴	CoS	4×10^{-21}	
	CoS	2×10^{-25}	
碘酸铜	CuIO_3	1.4×10^{-7}	25
草酸铜	CuC_2O_4	2.87×10^{-8}	25
硫化铜	CuS	8.5×10^{-45}	
溴化亚铜	CuBr	4.15×10^{-8}	(18~20)
氯化亚铜	CuCl	1.02×10^{-6}	(18~20)
碘化亚铜	CuI	1.1×10^{-12}	(18~20)
硫化亚铜	Cu_2S	2×10^{-47}	(16~18)
硫氰酸亚铜	CuSCN	4.8×10^{-15}	
氢氧化铁	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3.5×10^{-38}	
氢氧化亚铁	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1.0×10^{-15}	
草酸亚铁	FeC_2O_4	2.1×10^{-7}	25
硫化亚铁	FeS	3.7×10^{-19}	
硫化汞	HgS	$4 \times 10^{-53} \sim 2 \times 10^{-49}$	
溴化亚汞	Hg_2Br_2	5.8×10^{-23}	25
氯化亚汞	Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}	25
碘化亚汞	Hg_2I_2	4.5×10^{-29}	
磷酸铵镁	MgNH_4PO_4	2.5×10^{-13}	25
碳酸镁	MgCO_3	2.6×10^{-5}	25
氟化镁	MgF_2	7.1×10^{-9}	
氢氧化镁	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1.8×10^{-11}	
草酸镁	MgC_2O_4	8.57×10^{-5}	
氢氧化锰	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	4.5×10^{-13}	
硫化锰	MnS	1.4×10^{-15}	
氢氧化镍	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	6.5×10^{-18}	
碳酸铅	PbCO_3	3.3×10^{-14}	
铬酸铅	PbCrO_4	1.77×10^{-14}	
氟化铅	PbF_2	3.2×10^{-8}	
草酸铅	PbC_2O_4	2.74×10^{-11}	
氢氧化铅	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	1.2×10^{-15}	
硫酸铅	PbSO_4	1.06×10^{-8}	
硫化铅	PbS	3.4×10^{-28}	

续表

难溶化合物	化 学 式	溶度积 K_{sp}	
碳酸锶	$SrCO_3$	1.6×10^{-9}	25
氟化锶	SrF_2	2.8×10^{-9}	
草酸锶	SrC_2O_4	5.61×10^{-8}	
硫酸锶	$SrSO_4$	3.81×10^{-7}	17.4
氢氧化锡	$Sn(OH)_4$	1×10^{-57}	
氢氧化亚锡	$Sn(OH)_2$	3×10^{-27}	
氢氧化钛	$TiO(OH)_2$	1×10^{-29}	
氢氧化锌	$Zn(OH)_2$	1.2×10^{-17}	18~20
草酸锌	ZnC_2O_4	1.35×10^{-9}	
硫化锌	ZnS	1.2×10^{-23}	

附录十 国际相对原子质量表(1997年)

元素		相对原 子质量	元素		相对原 子质量	元素		相对原 子质量	元素		相对原 子质量
符 号	名 称		符 号	名 称		符 号	名 称		符 号	名 称	
Ac	锕	[227]	Cf	锎	[251]	H	氢	1.007 94	N	氮	14.006 74
Ag	银	107.868 2	Cl	氯	35.452 7	He	氦	4.002 60	Na	钠	22.989 77
Al	铝	26.981 54	Cm	锔	[247]	Hf	铪	178.49	Nb	铌	92.906 38
Am	镅	[243]	Co	钴	58.933 20	Hg	汞	200.59	Nd	钕	144.24
Ar	氩	39.948	Cr	铬	51.996 1	Ho	钬	164.930 32	Ne	氖	20.179 7
As	砷	74.921 60	Cs	铯	132.905 45	I	碘	126.904 47	Ni	镍	58.693 4
At	砹	[210]	Cu	铜	63.546	In	铟	114.818	No	锘	[254]
Au	金	196.966 55	Dy	镝	162.50	Ir	铱	192.217	Np	镎	237.048 2
B	硼	10.811	Er	铒	167.26	K	钾	39.098 3	O	氧	15.999 4
Ba	钡	137.327	Es	镱	[254]	Kr	氪	83.80	Os	锇	190.23
Be	铍	9.012 18	Eu	铕	151.964	La	镧	138.905 5	P	磷	30.973 76
Bi	铋	208.980 38	F	氟	18.998 40	Li	锂	6.941	Pa	镤	231.035 88
Bk	锫	[247]	Fe	铁	55.845	Lr	铹	[257]	Pb	铅	207.2
Br	溴	79.904	Fm	镆	[257]	Lu	镥	174.967	Pd	钯	106.42
C	碳	12.010 7	Fr	钫	[223]	Md	镅	[256]	Pm	钷	[145]
Ca	钙	40.078	Ga	镓	69.723	Mg	镁	24.305 0	Po	钋	[~210]
Cd	镉	112.411	Gd	钆	157.25	Mn	锰	54.938 05	Pr	镨	140.907 65
Ce	铈	140.116	Ge	锗	72.61	Mo	钼	95.94	Pt	铂	195.078

续表

元素 符号 名称		相对原 子质量	元素 符号 名称		相对原 子质量	元素 符号 名称		相对原 子质量	元素 符号 名称		相对原 子质量
Pu	钷		[244]	Sb		锑	121.760		Tb	铽	
Ra	镭	226.025 4	Sc	钪	44.955 91	Tc	锝	98.906 2	W	钨	183.84
Rb	铷	85.467 8	Se	硒	78.96	Te	碲	127.60	Xe	氙	131.29
Re	铼	186.207	Si	硅	28.085 5	Th	钍	232.038 1	Y	钇	88.905 85
Rh	铑	102.905 50	Sm	钐	150.36	Ti	钛	47.867	Yb	镱	173.04
Rn	氡	[222]	Sn	锡	118.710	Tl	铊	204.383 3	Zn	锌	65.39
Ru	钌	101.07	Sr	锶	87.62	Tm	铥	168.934 21	Zr	锆	91.224
S	硫	32.066	Ta	钽	180.947 9	U	铀	238.028 9			

附录十一 一些化合物的相对分子质量

化 合 物	相对分子 质量	化 合 物	相对分子 质量
AgBr	187.78	CaCO ₃	100.09
AgCl	143.32	CaC ₂ O ₄	128.10
AgCN	133.89	CaCl ₂	110.99
Ag ₂ CrO ₄	331.73	CaCl ₂ ·H ₂ O	129.00
AgI	234.77	CaF ₂	78.08
AgNO ₃	169.87	Ca(NO ₃) ₂	164.09
AgSCN	165.95	CaO	56.08
Al ₂ O ₃	101.96	Ca(OH) ₂	74.09
Al ₂ (SO ₄) ₃	342.15	CaSO ₄	136.14
As ₂ O ₃	197.84	Ca ₃ (PO ₄) ₂	310.18
As ₂ O ₅	229.84	Ce(SO ₄) ₂	332.24
		Ce(SO ₄) ₂ ·2(NH ₄) ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	632.54
BaCO ₃	197.34		
BaC ₂ O ₄	225.35	CH ₃ COOH	60.04
BaCl ₂	208.24	CH ₃ OH	32.04
BaCl ₂ ·2H ₂ O	244.27	CH ₃ COCH ₃	58.07
BaCrO ₄	253.32	C ₆ H ₅ COOH	122.11
BaO	153.33	C ₆ H ₅ COONa	144.09
Ba(OH) ₂	171.35	C ₆ H ₄ COOHCOOK	204.20
BaSO ₄	233.39	(苯二甲酸氢钾)	

续表

化 合 物	相对分子 质量	化 合 物	相对分子 质量
		HCl	36.46
CH ₃ COONa	82.02	HClO ₄	100.46
C ₆ H ₅ OH	94.11	HF	20.01
(C ₉ H ₇ N) ₃ H ₃ (PO ₄ ·12MoO ₃) (磷钼酸喹啉)	2 212.73	HI	127.91
		HN O ₂	47.01
COOHCH ₂ COOH	104.06	HN O ₃	63.01
COOHCH ₂ COONa	126.04	H ₂ O	18.02
CCl ₄	153.82	H ₂ O ₂	34.02
CO ₂	44.01	H ₃ PO ₄	98.00
Cr ₂ O ₃	151.99	H ₂ S	34.08
Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·3Cu(AsO ₂) ₂	1 013.79	H ₂ SO ₃	82.08
CuO	79.54	H ₂ SO ₄	98.08
Cu ₂ O	143.09	HgCl ₂	271.50
CuSCN	121.62	Hg ₂ Cl ₂	472.09
CuSO ₄	159.61	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	474.39
CuSO ₄ ·5H ₂ O	249.69	KB(C ₆ H ₅) ₄	358.32
		KBr	119.01
FeCl ₃	162.20	KBrO ₃	167.01
FeCl ₃ ·6H ₂ O	270.29	KCN	65.12
FeO	71.84	K ₂ CO ₃	138.21
Fe ₂ O ₃	159.69	KCl	74.56
Fe ₃ O ₄	231.53	KClO ₃	122.55
FeSO ₄ ·H ₂ O	169.92	KClO ₄	138.55
FeSO ₄ ·7H ₂ O	278.02	K ₂ CrO ₄	194.20
Fe ₂ (SO ₄) ₃	399.88	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.19
FeSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	392.15	KHC ₂ O ₄ ·H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	254.19
		KHC ₂ O ₄ ·H ₂ O	146.14
H ₃ BO ₃	61.83	KI	166.01
HBr	80.91	KIO ₃	214.00
H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ (酒石酸)	150.09	KIO ₃ ·HIO ₃	389.92
HCN	27.03	KMnO ₄	158.04
H ₂ CO ₃	62.02	KNO ₂	85.10
H ₂ C ₂ O ₄	90.03	K ₂ O	94.20
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	126.07	KOH	56.11
HCOOH	46.03	KSCN	97.18

续表

化 合 物	相对分子 质量	化 合 物	相对分子 质量
K_2SO_4	174.26	NH_3	17.03
$MgCO_3$	84.31	NH_4Cl	53.49
$MgCl_2$	95.21	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142.11
$MgNH_4PO_4$	137.33	$NH_3 \cdot H_2O$	35.05
MgO	40.31	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	480.18
$Mg_2P_2O_7$	222.60	$(NH_4)_2HPO_4$	132.05
MnO	70.94	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	1876.53
MnO_2	86.94	NH_4SCN	76.12
$Na_2B_4O_7$	201.22	$(NH_4)_2SO_4$	132.14
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.37	$NiC_8H_{14}O_4N_4$ (丁二酮肟镍)	288.91
$NaBiO_3$	279.97		
$NaBr$	102.90	P_2O_5	141.95
$NaCN$	49.01	$PbCrO_4$	323.18
Na_2CO_3	105.99	PbO	223.19
$Na_2C_2O_4$	134.00	PbO_2	239.19
$NaCl$	58.44	Pb_3O_4	685.57
NaF	41.99	$PbSO_4$	303.26
$NaHCO_3$	84.01	SO_2	64.06
NaH_2PO_4	119.98	SO_3	80.06
Na_2HPO_4	141.96		
$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (EDTA 二钠盐)	372.24	Sb_2O_3	291.52
NaI	149.89	Sb_2S_3	339.72
$NaNO_2$	69.00	SiF_4	104.08
Na_2O	61.98	SiO_2	60.08
$NaOH$	40.01	$SnCO_3$	178.72
Na_3PO_4	163.94	$SnCl_2$	189.62
Na_2S	78.05	SnO_2	150.71
$Na_2S \cdot 9H_2O$	240.18		
Na_2SO_3	126.04	TiO_2	79.87
Na_2SO_4	142.04		
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	322.20	WO_3	231.84
$Na_2S_2O_3$	158.11		
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248.19	$ZnCl_2$	136.30
Na_2SiF_6	188.06	ZnO	81.39
$NH_2OH \cdot HCl$	69.49	$Zn_2P_2O_7$	304.72
		$ZnSO_4$	161.45

参 考 文 献

1. 华东理工大学分析化学教研组,成都科学技术大学分析化学教研组编. 分析化学. 第4版. 北京:高等教育出版社,1995
2. 武汉大学主编. 分析化学. 第4版. 北京:高等教育出版社,2000
3. 汪尔康主编. 21世纪的分析化学. 北京:科学出版社,1999
4. 金钦汉. 大学化学. 2000,15(5):1~7
5. 金龙珠等. 分析化学. 2001,29(6):744
6. 宋清编. 定量分析中的误差和数据评价. 北京:人民教育出版社,1982
7. 彭崇慧等编. 定量分析化学简明教程. 北京:北京大学出版社,1985
8. 四川大学工科基础化学教学中心、分析测试中心编. 分析化学. 北京:科学出版社,2001
9. 宫为民等编,分析化学. 大连:大连理工大学出版社,2000
10. 陈国树编. 环境分析化学. 南昌:江西科学技术出版社,1988
11. 郑用熙编. 分析化学中的数理统计方法. 北京:科学出版社,1986
12. 黄文辉等编. 环境监测常用数理统计方法. 成都:四川科技出版社,1983
13. 南京药学院主编. 分析化学. 北京:人民卫生出版社,1979
14. 彭崇慧,张锡瑜编著. 络合滴定原理. 北京:北京大学出版社,1981
15. 皮以 编. 氧化还原滴定法及电位分析法. 北京:高等教育出版社,1987
16. 邵令娴编. 分离及复杂物质分析. 第2版. 北京:高等教育出版社,1994
17. Anders Ringbom. Complexation in Analytical Chemistry. 1963. 中译本:戴明译. 分析化学中的络合作用. 北京:高等教育出版社,1987
18. 陈永兆著. 络合滴定. 北京:科学出版社,1986
19. 朱明华编. 仪器分析. 第3版. 北京:高等教育出版社,2000

20. 罗庆尧等编. 分析化学丛书:第四卷,第一册. 分光光度分析. 北京:科学出版社,1994
21. 林树昌,曾泳淮编. 分析化学(仪器分析部分). 北京:高等教育出版社,1994
22. 张世森主编. 环境监测技术. 北京:高等教育出版社,1992
23. 卢佩章等. 色谱理论基础. 北京:科学出版社,1989
24. 金恒亮. 高压液相色谱法. 北京:原子能出版社,1987
25. 尤因 G W 著. 化学分析的仪器方法. 华东化工学院分析化学教研组译. 北京:高等教育出版社,1986
26. 朱明华,施文赵主编. 近代分析化学. 北京:高等教育出版社,1991
27. 方荣主编. 原子吸收光谱法在卫生检验中的应用. 北京:北京大学出版社,1991
28. 沈淑娟. 波谱分析法. 上海:华东理工大学出版社,1992
29. 阿尔伯托·费里格里奥著. 质谱法概要. 卞慕唐译. 北京:化学工业出版社,1981
30. 唐恢同. 有机化合物的光谱鉴定. 北京:北京大学出版社,1992
31. 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学. 第2版. 北京:科学出版社,2001
32. 刘克本编. 溶剂萃取在分析化学中的应用. 第2版,北京:高等教育出版社,1990
33. 张孙伟等编. 有机试剂在分析化学中的应用. 北京:科学出版社,1981
34. 王应玮、梁树权. 分析化学中的分离方法. 北京:科学出版社,1988
35. 柴田村治,寺田喜九雄著. 王敬尊译. 纸色谱法及其应用. 增订版. 北京:科学出版社,1987
36. 秦启宗等. 化学分离法. 北京:原子能出版社,1984
37. 明切斯基 J 等著. 无机痕量分析的分离和预富集方法. 陈永兆等译. 北京:地质出版社,1986
38. 国家商检局《食品分析大全》编委会编. 食品分析大全. 北京:高等教育出版社,1997
39. 水质分析大全编写组. 水质分析大全. 重庆:科学技术出版社重庆分社,1989
40. 浙江大学分析化学教研组编. 分析化学习题集. 第2版. 北京:高等教育出版社,1990
41. Skoog D A ,et al Analytical Chemistry An Introduction. 6th ed 1994
42. Laitinen H A ,et al Chemical Analysis 2nd ed 1975

43. Harris W E ,et al An Introduction to Chemical Analysis 1981
44. Fritz J S ,et al Quantitative Analytical Chemistry. 5th ed 1987
45. Day R A ,Jr ,et al Quantitative Analysis 4th ed 1980
46. Gary D Christian. Analytical Chemistry. 1980
47. Kirchner J G. Thin Layer Chromatography. 2nd ed 1978
48. Elattis A ,et al. High Performance Thin Layer Chromatography. 1977
49. De A ,et al Solvent Extraction of Metals London: Van Nostrand Reinhold 1970
50. Reiman W ,et al Ion Exchange in Analytical Chemistry. 1970

索引

一 画

乙二胺四乙酸 104 105
乙二醇二乙酸二胺四乙酸 104
乙二胺四丙酸 104
乙苯 357
乙醚 378
乙酰基丙酮 377

二 画

二甲酚橙 118 124 127
二甲苯 377
二巯基丙醇 123
二氯甲烷 362
二安替比林甲烷 372
二硫脲 376
丁二酮肟 179 192 377
十六烷基三甲基溴化铵 191
入射光波长的选择 256

三 画

三乙醇胺 123
三氯乙醛 125
三元配合物 78 372 378
干涉仪 352

干涉光 353

四 画

分析化学 2
 任务 2
 作用 2
 进展 5
分析浓度 49
分析线 291
分布曲线 49
分布系数 49
分步滴定 49 79
分配系数 302 374
分配比 303 374
分配色谱 383
分子筛 304
分子扩散项 315
分子离子 361
分子振动方程式 350
分离度 316
分离因数 376
化学分析 3
化学计量点 30
化学耗氧量(COD)测定 158
化学因数 189

- 化学键力常数 350
 化学位移 354
 气相色谱法 4 300
 特点 300
 流程 301
 分离原理 302
 定性鉴定 329
 定量测定 330
 校正因子 331
 归一化法 332
 内标法 332
 外标法 333
 气相色谱检测器 322
 响应值 322
 灵敏度 322
 浓度型检测器 322
 质量型检测器 322
 气敏氨电极 216
 气固色谱 300 302 304
 气液色谱 300 302 305
 公差 16
 水的质子自递作用 45
 水的质子自递常数 45
 水的离子积 46
 双电层 184
 双波长分光光度法 263
 双向展开法 384
 毛细管柱气相色谱法 320
 火焰原子化装置 280
 火焰光度检测器 328
 内标物 332
 内标标准曲线 333
 不饱和度 363
 比移值 R_f 381
 无机物的分解 401
 溶解法 400 401
 熔融法 400 402
 半熔法 403
 允许差 406
 五 画
 仪器分析 3
 发射光谱分析法 4
 电化学分析法 4
 电重量分析法 4
 电容量分析法 4
 电导滴定 4
 电流滴定 4
 电位滴定 4 193 227
 终点确定方法 229
 E - V 曲线法 229
 E/ V - V 曲线法 229
 二级微商法 230
 电位分析法 202
 参比电极 70 203 219
 指示电极 70 206 219
 电位选择系数 K_{ij} 218
 电位测定法 219
 电子俘获检测器 327
 电子轰击电离 360
 电子轰击离子源 359
 正态分布 12
 可疑数字的取舍 16
 平衡浓度 49
 目视直接滴定条件 77
 丙二酸 80
 区分效应 95
 半胱氨酸 125
 甲基橙 65 373
 甲基红 66

- 甲醛 125
甲基紫 373
甲基 - 8 - 羟基喹啉 372
卡尔 - 费休法测定微量水 163
包藏 185
四苯硼酸钠 192
四甲基硅烷(TMS) 355
四氯化碳 377
甘露醇 85
甘汞电极 204
石墨炉原子化器 282
区域宽度 312
去离子水的制备 389
- 六 画
- 吸光光度法 3 240
吸湿剂 177
吸收剂 177
吸收池 248
吸收线 274
吸收线轮廓 274
吸收线轮廓和半宽度 275
吸留 185 373
吸附指示剂 195
吸附剂 300 381
 氧化铝 382
 硅胶 304 383
吸附色谱 383
吸光度读数范围 257
红外吸收光谱分析法 4 349
红外分光光度计 352
红外光谱 349
 应用 353
红外吸收光谱 349
色谱法 4 300 379
 色谱柱 300
 效能 313
 柱温选择 318
 柱长选择 319
 柱内径选择 319
 色谱峰 302
 标准偏差 312
 半峰宽 312
 峰基宽度 313
 面积测量 319
 色谱图 311
 色谱流出曲线 311
 色谱进样 319
 进样量选择 319
 进样时间选择 319
有效数字 22
 运算规则 22
有机物测定 155
有机皂土 308
有机氯农药分析 337
有机质谱法 358
 提供信息 358
有机物的萃取分离 379
有机物分解 403
 溶解法 403
 分解法 404
再现性 9
回归分析 24
回归方程 25
回收率 368
共轭酸碱对 44
共同离子效应 180
共沉淀 184 372
共沉淀剂 373
共振线 274

- 亚硫酸钠法(测醛、酮) 88
 亚砷酸钠 - 亚硝酸钠法 167
 光度滴定法 119 260
 光度测量误差 257
 光电二极管阵列 249
 自动催化作用 142
 自旋 - 自旋耦合 356
 自旋裂分 355
 自旋量子数 354
 后沉淀 185
 再沉淀 186
 过饱和度 186
 相对过饱和度 186
 动物胶 191
 多普勒变宽 275
 死时间 311
 死体积 312
 传质阻力项 315
 异丁醇 350
 百分透光度 349
 氘代试剂 358
 同位素离子 361
 阳离子交换树脂 385
 阴离子交换树脂 386
- 七 画
- 极谱分析法 4
 极谱图 4
 极化电压 327
 间接滴定法 31 128
 沉淀滴定法 30 192
 沉淀掩蔽法 122
 沉淀法 177
 沉淀剂 177 179
 选择 179
 用量 181
 沉淀分离法 368
 无机沉淀剂 368
 氢氧化物沉淀 368
 硫化物沉淀 370
 有机沉淀剂 371
 共沉淀 184 372
 克氏(Kjeldahl)定氮法 86
 邻苯二甲酸氢钾 90 96
 邻二氮(杂)菲 378
 邻苯二甲酸二壬酯 307
 条件稳定常数 111
 条件电极电位 133
 抗坏血酸 124 163
 测定 163
 含湿量 177
 测定 177
 沉淀形式 178
 沉淀 178
 完全程度 178
 溶解度 180
 溶解损失 180
 平衡 179
 形成 186
 条件选择 187
 陈化 183 188
 均相沉淀法 188
 尿素 188
 佛尔哈德法 194
 汞电极 207
 灵敏度 288 322
 角鲨烷 307 337
 尾吹气 321
 抚顺页岩油分析 321
 伸缩振动 350

- 折合质量 350
连续波核磁共振波谱仪 358
纸色谱 380
 装置 380
汽化法 177
汽化温度选择 320
- 八 画
- 定性分析 2
定量分析 2
定向速率 186
变异系数 9
直接滴定法 31
物质的量浓度 33
质荷比 358
质量分析器 360
质谱法 358
 质谱图 358
 质谱仪 359
质量分数 37
质量控制 406
质子理论 44
质子转移过程 46
质子条件 52
 参考水平 52
非水滴定 78 94
 溶剂 93
 标准溶液 30 96
 确定终点 97
 应用 97
非晶形沉淀 187
顺丁烯二酸 80
线性滴定法 83
环氧化物测定 89
环己烷二胺四乙酸 104
拉平效应 95
羧基配位剂 103
林邦曲线 113
金属指示剂 115
 作用原理 116
 封闭 117
 僵化 117
表面吸附 184
法扬司法 195
组织电极 217
参比溶液 257
空心阴极灯 278
空间排阻色谱法 339
固定相 300 304 337
 气固色谱 300 304
 气液色谱 300 305
 化学键合固定相 338
固定液 300
 要求 305 307
 极性 307
 选择 307
 用量 308
固相萃取 391
担体 305
 要求 305
 硅藻土型 306
 非硅藻土型 306
 钝化 306
单色器 352
单聚焦磁偏转质量分析器 360
波数 349
苯 377
取样方法 397
 基本原则 397
试样的分解 400

- 半融法 403
 熔融法 400 402
- 九 画
- 重量分析 177
 计算 189
 重复性 9
 重铬酸钾法 156
 荧光分析法 4
 荧光黄 195
 荧光检测器 342
 误差 7 30 257
 相对误差 7
 绝对误差 7
 系统误差 11
 随机误差 11
 传递公式 21
 总体 8
 标准溶液 30 96 153
 直接配制法 32
 间接配制法 32
 标定 32 89 160
 标准加入法 224
 标准筛的筛号 399
 总浓度 49
 氟硅酸钾法(测 SiO_2) 87
 氟化铵 123
 结晶紫 97 373
 钙指示剂 118
 诱导作用 143
 活度积 179
 活性炭 304
 保护胶体 196
 保留值 311
 保留时间 311
- 保留体积 312
 玻璃电极 209
 钙离子电极 215
 衍射 247
 显色剂 250 381
 显色反应的选择 250
 显色条件的选择 251
 相比 303
 相似相溶原则 308 379
 相对保留值 312
 速率理论 314
 方程式 314
 H - u 曲线 317
 氢化物原子化装置 283
 氢火焰离子化检测器 325
 结构 325
 检测原理 326
 操作条件选择 327
 氢核磁共振波谱 354
 差示折光检测器 343
 弯曲振动 350
 指纹区 352
 屏蔽常数 355
 脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪 358
 茚三酮 381
 测定方法的选择 404
- 十 画
- 原子吸收光谱 4
 原子吸收光谱法 272
 原子化系统 278
 准确度 7
 真值 8
 样本 8
 配位滴定法 30 103

- 确定允许最低 pH 112
估计允许最高 pH 113
滴定曲线 114
分别滴定 120
 控制酸度 120
 掩蔽、解蔽 122
方式 126
 直接滴定 126
 间接滴定 128
 返滴定 126
 置换滴定 127
配位效应 182
配位掩蔽法 122
配合物稳定常数 103
配合物的副反应系数 111
氧化还原滴定法 31 133
 化学计量点的计算式 140
 指示剂 148
氧化还原掩蔽法 122
氧化铝 382
盐酸羟胺(测醛、酮) 88
盐效应 181
盐析剂 378
盐析作用 378
离解常数 47
离子选择性电极 209
离子交换色谱法 338 389
离子交换树脂 338 385
离子源 359
离子交换分离法 385
 操作 387
离子交换亲和力 389
离子缔合物 378
酒石酸 123
预处理常用的氧化剂 151
预处理常用的还原剂 151
高锰酸钾法 152
 标准溶液 153
高含量组分的测定 258
高分子多孔微球 304
高效液相色谱分析 336
 特点 336
 色谱峰扩展因素 336
 分类 337
高效液相色谱仪 340
高效薄层色谱法 384
称量形式 178
胶状沉淀 187
换算因数 189
铁矿石中铁的测定 157
铁铵矾 194
敏化电极 215
朗伯 - 比尔定律 243
峰值吸收 277
特征谱线 274
流动相 300
载气 301
 种类 317
 流速选择 318
容量因子 303
调整保留时间 311
调整保留体积 312
涡流扩散项 314
难分离物质对 316
热导系数 323
热导池检测器 322
 结构 322
 检测原理 323
 操作条件选择 325
热敏元件 322

- 桥路电流 325
 核磁共振 354
 核磁共振谱 357
 提供信息 357
 核磁共振谱仪 358
 积分曲线 357
 载体 373
 展开剂 380
- 十 一 画
- 液相色谱法 4
 液液色谱 300
 液液分配色谱 337
 正相液液色谱 337
 反相液液色谱 337
 液固色谱 300
 液固吸附色谱 337
 液膜分离法 392
 偏差 8
 绝对偏差 8
 相对偏差 8
 平均偏差 8
 相对平均偏差 8
 标准偏差 8
 相对标准偏差 9
 偏离比尔定律的原因 244
 基准物 244
 基线 244
 基团特征频率区 351
 酚酞 64 373
 混合指示剂 68
 混合碱测定 83
 混合配位效应 109
 混晶 185 372
 羟基配位效应 111
 羟胺 124
 辅助配位剂 109
 辅助配位效应 109
 铬黑 T 117
 铬酸钾 193
 掩蔽剂 122
 铜试剂 123 377
 铜合金中铜的测定 162
 铜铁试剂 377
 银量法 192
 终点确定 193
 银 - 氯化银电极 207
 淀粉 196
 紫外吸收光谱法 265
 检出极限 290
 硅胶 304 383
 傅里叶变换 352
 傅里叶变换红外光谱仪 352
 跃迁 349
 旋磁比 354
 萃取剂 376
 萃取效率 374
 萃取体系分类 376
 形成内络盐 376
 形成离子缔合物 378
 形成三元配合物 378
 萃取条件选择 376
 酚含量测定 379
 痕量组分富集 389
 带相反电荷干扰离子的分离 389
- 十 二 画
- 紫外吸收光谱分析法 4
 紫外光度检测器 341
 紫脲酸铵 124

缓冲溶液 61
 酯类测定 88
 硫脲 125
 硫代硫酸钠标准溶液 160
 硫酸铜中铜的测定 162
 硫酸铈法 165
 硫化钠总还原能力的测定 161
 硫氰酸铵 194 373
 硫化氢 370
 硫代乙酰胺 371
 联胺 125
 氰化钾 123
 葡萄糖的测定 163
 晶核 186
 晶形沉淀 186
 硝酸银 192 193
 硝基苯 195
 惰性金属电极 208
 锐线光源 279
 塔板理论 313
 理论塔板数 313
 塔板高度 313
 有效塔板数 314
 有效塔板高度 314
 程序升温 318
 梯度洗提 341
 富集 368
 缔合物 372
 氯化四苯砷 372
 氯仿 376
 超临界流体萃取 393

十三画

酮的测定 88
 硼砂 89

解蔽 122 125
 解蔽剂 122 125
 催化反应 142
 碘量法 158
 碘标准溶液 161
 溴酸钾法 165
 溴邻苯三酚红 378
 溶度积 179
 条件溶度积 182
 溶解度 180
 溶剂萃取分离法 374
 碎片离子 362

十四画

滴定分析 3 30
 分类 30
 计算 35
 滴定 30
 滴定终点 30 64
 误差 30
 确定 64
 滴定反应的条件 30
 滴定度 34
 滴定突跃 73
 精密度 8
 酸碱滴定法 30 44
 滴定曲线 71
 滴定曲线方程 72
 计算 91
 酸碱溶液 pH 计算 52
 酸碱指示剂 64
 性质 68
 混合指示剂 68
 变色范围 66
 选择原则 73

Fe^{3+} 测定 121 155 157

I^- 测定 192 195

K^+ 测定 192 389

Mg^{2+} 测定 178

MnO_2 测定 152

Na^+ 测定 128

NH_4^+ 测定 86

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 测定 86

Ni^{2+} 测定 179

P(或 H_3PO_4)测定 191

SCN^- 测定 192

SiO_2 测定 191

Sn^{2+} 测定 128

SO_4^{2-} 测定 178

Zn 测定 126

ZrO^{2+} 测定 188