

上海电视大学化学系試用教材

分析化学補充讲义

华东化工学院分析化学教研组 编
华东师范大学化学系分析化学教研室

上海电视大学

目 录

第一章 络合滴定

第一节	络合滴定法概要	1
第二节	羧氨络合剂	2
第三节	滴定曲线	5
第四节	pH 值的选择	8
第五节	络合滴定指示剂	11
第六节	络合滴定法的分类	17
第七节	提高络合滴定特效性的方法	19
第八节	络合滴定法的应用示例	20
第九节	习题	28

第二章 比色分析

第一节	有色物质的吸收光谱	30
第二节	白朗——比尔定律	32
第三节	目视比色法	36
第四节	光电比色法及光电比色计	39
第五节	分光光度分析法	46
第六节	比色溶液对比尔定律的偏离	51
第七节	温度与放置时间的影响	56
第八节	测定时可能发生的误差	58
第九节	其它物质干扰而引起的误差	60
第十节	发射光谱分析	62
第十一节	火焰光度分析	64

比色分析实验

第十二节	铁离子的比色测定	65
第十三节	铅的比色测定	67
第十四节	钛的比色测定	69

第三章 电化学分析法

一 电重量分析法及电解分离

第一节	电重量法及电解分离概要	71
第二节	电重量分析法的基本原理	
	电解电池及分解电位	72
第三节	电解分离及控制电位电解法	75
第四节	恒电流电解法	79
第五节	影响金属沉淀性质的因素	81
第六节	电解装置	83
第七节	电重量法实例——铜的测定	83
第八节	库仑分析法	87

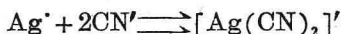
二 极谱分析

第一节	极谱分析概要	88
第二节	极谱分析的基本原理	92
第三节	半波电位与极谱定性分析原理	100
第四节	氧波及其它干扰波的消除方法	104
第五节	极谱定量分析法	105
第六节	电流滴定	112
	极谱分析法实验	
第七节	黄铜中铜与锌的极谱测定	114
第八节	苯胺中微量硝基苯的极谱测定	116

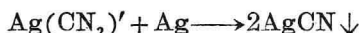
第一章 絡合滴定法

第一节 絡合滴定法概要

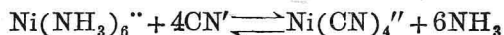
利用形成絡合物的反应来进行容量分析的方法称为絡合滴定法，作为滴定的絡合剂可分为无机与有机两类。无机絡合剂很早就分析化学中应用；如用 Ag^+ 离子来滴定 CN' 离子，反应如下：



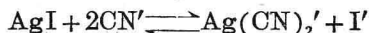
当在滴定终点时由于多加 1 滴 Ag^+ 离子溶液则产生 AgCN 沉淀，终点即已到达，终点时的反应为：



又如用 CN' 离子在弱氨性溶液中滴定 Ni^{++} 离子，反应为：



在滴定的溶液中预先加入少量的 AgI 沉淀，当等点时加入少许过量的 CN' ，由于 AgI 与 CN' 离子结合成 $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ 络离子，所以 AgI 沉淀消失即指明终点。反应为

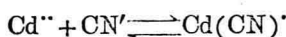


尽管上述二个方法在过去用得相当普遍，但从絡合滴定法来讲始终没有得到足够的发展。其主要原因在于：

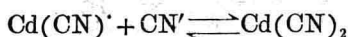
(1) 某些无机絡合物不够稳定，亦即稳定常数较小。

(2) 普通金属离子在水溶液中往往与水分子结合成水化络离子，当其水分子为其它配位体，例如为 NH_3 ；或 CN' 所取代时常常是逐步进行；因此这种反应就象在中和多元酸时的分级

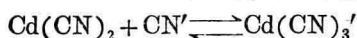
中和情况一样,如形成 $\text{Cd}(\text{CN})_4''$ 的反应即分成下列几步进行。



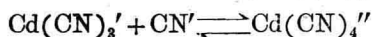
$$k_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})']}{[\text{Cd}^{++}][\text{CN}']} = 10^{5.54}$$



$$k_2 = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_2]}{[\text{Cd}(\text{CN})'][\text{CN}']} = 10^{5.08}$$



$$k_3 = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_3']}{[\text{Cd}(\text{CN})_2][\text{CN}']} = 10^{4.70}$$



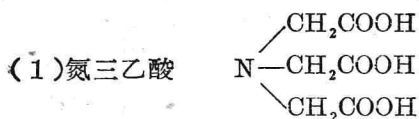
$$k_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4'']}{[\text{Cd}(\text{CN})_3'][\text{CN}']} = 10^{3.55}$$

上面的 k 是代表稳定常数, 如果各级络合物的稳定常数相差较小, 则在继续滴加络合剂的过程中一系列不同配位数的络合物同时形成。最后只有在加入了一定过量的络合剂后, 才完全形成配位数最高的络合物。因此在滴定过程中就显不出有突跃部分。

有机络合剂如羧氨络合剂在一个分子中联接着几个配位体, 当它与金属离子络合时, 就以一个分子对一个离子结合形成环状结构的络合物, 从而消除了分级络合现象。它没有无机络合剂的一些缺点, 因此在分析化学中就得到了广泛的应用, 从而推动了络合滴定法的迅速发展。

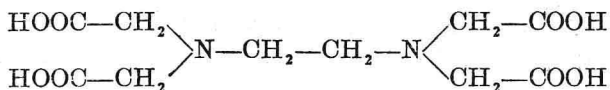
第二节 羧氨络合剂

羧氨络合剂是一类以氨基二乙酸 $\left(-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \right)$ 为主体的衍生物在分析上应用较广的有下列数种:



又称氨基三乙酸；羧氨络合剂 I；康泼来宗 I；

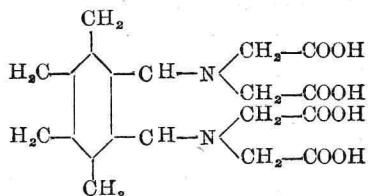
(2) 乙二胺四乙酸



又称羧氨络合剂 II；康泼来宗 II，简称 EDTA；在反应式中以 H_4Y 表示之，

(3) 乙二胺四乙酸二钠盐，又称羧氨络合剂 III，康泼来宗 III，简称 EDTA 的二钠盐，在反应式中以 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 表示之，

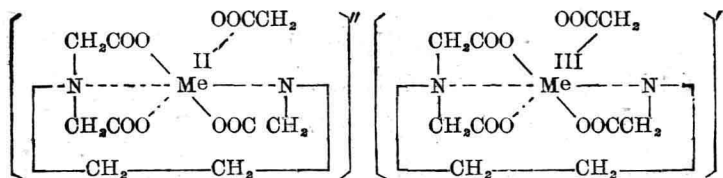
(4) 1,2-二氨基环己烷四乙酸



又称康泼来宗 IV；简称 CDTA，

其中氮三乙酸与阳离子形成的络合物稳定性较差，所以在分析上应用范围不广；康泼来宗 IV 由于制备较困难，难于普遍推广在分析上应用最广泛的要算 EDTA 和它的二钠盐两种；因此在这里它就只讨论这两种络合剂，由于 EDTA 较难溶于水，实际上在具体应用中都是采用 EDTA 的二钠盐；通常也就把它称作 EDTA；

EDTA 与各种阳离子形成稳定的环状结构的络合物，结构式为：



从这两个结构式中可以看出，由于 EDTA 的配位价比较大，对于各种不同价数的阳离子都是以 1:1 之比络合。

EDTA 几乎可以和所有的阳离子络合。除了周期表中第一族阳离子络合物以外，其余的络合物都很稳定。各种常见阳离子络合物的稳定常数 $K_{\text{稳}}$ 见表。

表 各种常见阳离子络合物的稳定常数

(溶液离子强度 $\mu=0.1$; 温度 20°C)

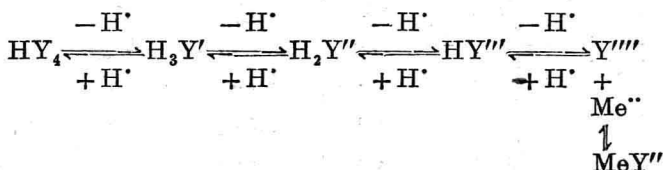
阳 离 子	$\lg K_{\text{稳}}$	阳 离 子	$\lg K_{\text{稳}}$
Na ⁺	1.66	Zn ²⁺	16.5
Li ⁺	2.79	Al ³⁺	16.1
Mg ²⁺	8.69	Bi ³⁺	26.0
Ca ²⁺	10.59	Pb ²⁺	18.0
Sr ²⁺	8.63	Cu ²⁺	18.4
Ba ²⁺	7.76	Hg ²⁺	21.8
Fe ³⁺	25.1	V ⁵⁺	25.0
Fe ²⁺	14.4	Th ⁴⁺	23.3
Mn ²⁺	13.4	Ce ³⁺	15.98
Co ²⁺	16.1	Y ³⁺	18.1
Ni ²⁺	18.6		

由于 EDTA 具有组成络合物比较稳定且都是 1:1 络合的

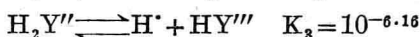
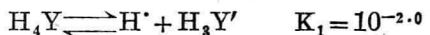
优点, 因此 EDTA 在分析上的应用比无机络合剂优越。

第三节 滴定曲线

如果在滴定过程中把 EDTA 标准溶液的滴入量对溶液中金属离子的负对数值变化画成一条曲线, 则它的形状和中和法, 氧化还原法, 容量沉淀法等滴定曲线大体上是相似, 曲线的两端较平坦中间有一突跃过程。但是由于 EDTA 为一四元酸, 因此在液液中同时存在有如下的平衡:



EDTA 的四级电离平衡为:



其中络合物 MeY'' 的离解平衡可用下面的公式来表示:

$$\frac{[\text{MeY}'']}{[\text{Me}''][\text{Y}'''']} = K_{\text{a}} \dots\dots\dots (1)$$

上式中 Y'''' 的浓度则完全受溶液中酸度的支配, 在硷性溶液中平衡向右移, 在 pH 值大于 12 时, 几乎全部 EDTA 以 Y'''' 的形态存在。当溶液中 pH 值逐渐降低或酸度逐渐增加时, 则平衡逐渐向左移, EDTA 就以各级电离的产物同时存在, 酸度愈强则左面的产物愈多, 在一定的 pH 值下各级产物之间有一定的比例关系, 因此, 如果以 $[\text{Y}'''']$ *代表所有各级产物的总

浓度,也即为 EDTA 的总浓度,则它与溶液中存在的 Y''' 离子浓度的关系可用下式表示:

$$[Y''']^* = \alpha_H [Y'''] \dots\dots\dots (2)$$

α_H 的数值随 pH 值而变,酸度越大其值也越大,因此当 $[Y''']^*$ 固定 $[Y''']$ 浓度就随 pH 的降低而减少,不同 pH 值下 α_H 值如下表:

表 α_H 的计算值

pH	lg α_H	pH	lg α_H	pH	lg α_H
0.0	21.18	3.4	9.71	6.8	3.55
0.4	19.59	3.8	8.86	7.0	3.32
0.8	18.01	4.0	8.04	7.5	2.78
1.0	17.20	4.4	7.64	8.0	2.26
1.4	15.68	4.8	6.84	8.5	1.77
1.8	14.21	5.0	6.45	9.00	1.29
2.0	13.52	5.4	6.59	9.50	0.83
2.4	12.24	5.8	4.98	10.0	0.45
2.8	11.13	6.0	4.65	11.0	0.07
3.0	10.63	6.4	4.06	12.0	0.00

见 Flaschka: EDTA Titration (1959)

如以式 (2) 代入 (1) 则得

$$\frac{[MeY'']}{[Me''] [Y''']^*} = \frac{K_{\text{总}}}{\alpha_H} = K'_{\text{总}} \dots\dots\dots (3)$$

$$\textcircled{1} \quad \alpha_H = 1 + \frac{[H']^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} + \frac{[H']^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H']^2}{K_3 K_4} + \frac{[H']}{K_4}$$

K'_{Ca} 称为“表观稳定常数”式(3)就是把溶液中存在的两种平衡联合在一起的关系式,

利用式(3)就可以计算出不同 pH 值溶液中的滴定曲线, 如以 0.01 M 标准 EDTA 溶液滴定 20.00 ml, 0.01 M Ca^{2+} 离子溶液为例, 其滴定曲线的计算如下:

pH=12 的滴定曲线计算: CaY'' 的 K_{Ca} 为 $10^{10.6}$, 从表查得 pH=12 时的 $\lg \alpha_{\text{H}}=0$

亦即 pH=12 时的 $\alpha_{\text{H}}=1$, 所以 $K'_{\text{Ca}}=K_{\text{Ca}}=10^{10.6}$

(1) 在滴定未开始时, 溶液中的

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \text{ M} \quad -\lg[\text{Ca}^{2+}] = \text{pCa}^{2+} = 2.0$$

(2) 设已加入 18.00 ml EDTA

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \times \frac{2.00}{20.00 + 18.00} = 5.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pCa}^{2+} = 3.3$$

等当点以前各点的 pCa^{2+} 都可根据溶液中存在游离 Ca^{2+} 离子量进行计算,

(3) 等当点时 Ca^{2+} 与 Y''' 几乎全部络合成 CaY''

$$[\text{CaY}'''] = 0.01 \times \frac{20.00}{20.00 + 20.00} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

游离的 Ca^{2+} 及 Y''' 离子的浓度为 $x \text{ M}$ 这时 $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}'''] = x$

$$\text{根据式(3)得} \frac{5 \times 10^{-3}}{x \cdot x} = 10^{10.6}$$

$$x = 3.2 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pCa}^{2+} = 6.5$$

(4) 等当点后各点的计算: 设加入 20.02 ml EDTA

$$[\text{Y}''']^* = 0.01 \times \frac{0.02}{20.00 + 20.02} = 5 \times 10^{-6} \text{ M} \quad \text{过量的} [\text{Y}''']^*$$

$$[\text{CaY}^{4-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

根据式(3)得

$$\frac{5 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-6} \times [\text{Ca}^{2+}]} = 10^{-10.6}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-7.6}$$

$$\text{pCa}^{2+} = 7.6$$

pH=8 的滴定曲线:

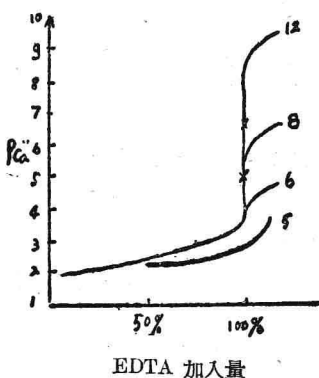
当 pH=8 时 $\lg \alpha_{\text{H}} = 2.26$,

$$\alpha_{\text{H}} = 10^{2.26}$$

加入 EDTA m/n	PCa ²⁺
0	2.0
90	3.3
99	4.3
99.9	5.3
100	6.5
100.1	7.6

$$K'_{\text{稳}} = \frac{K_{\text{稳}}}{10^{2.26}} = \frac{10^{10.6}}{10^{2.26}} = 10^{8.34}$$

与 pH=12 时的计算相同便可求出每点的 PCa²⁺ 所不同者在于不同 pH 下 K'_{\text{稳}} 的数值不同。不同 pH 溶液中 Ca²⁺ 离子的



滴定曲线如图 1 所示。

从图中曲线可以看出, pH 值愈大, 由于表观稳定常数愈大, 等当点后溶液中游离的 Ca²⁺ 离子愈少, 则突跃范围愈长, 如果 pH 值太小在 6 以下则无突跃可见, 因此溶液的 pH 值在 EDTA 络合滴定中起着非常重要的作用, 所以在具体测定中对于滴定的 pH 条件应该特别注

图 1 EDTA 滴定 Ca²⁺ 的滴定曲线 意加以选择。

第四节 pH 值的选择

由上节已知值随着 pH 值的降低, 络合物表观稳定常数也渐渐降低, 络合物的形成也愈不完全, 等当点时游离未络合的

金属离子也愈多；滴定误差也渐渐增大，为了要达到一定的准确度，溶液的 pH 值就不应太低，究竟允许 pH 值低至何种程度，可用下面的计算求得，

即根据
$$\frac{[\text{MeY}''']}{[\text{Me}^{2+}][\text{Y}''']^*} = \frac{K_{\text{稳}}}{\alpha_{\text{H}}}$$

当滴定进行到等当点时，游离的 $[\text{Me}^{2+}] = [\text{Y}''']^*$ 设以 C 克分子浓度来代表，则

$$[\text{Me}^{2+}] = [\text{Y}''']^* = C$$

由于大多数的络合物很稳定，因此在等当点时 $[\text{MeY}''']$ ，可以认为等于滴定开始前溶液中阳离子的总浓度 C_0 ，于是得到：

$$\frac{C_0}{C^2} = \frac{K_{\text{稳}}}{\alpha_{\text{H}}} \dots\dots\dots (4)$$

而 C 是等当点时未络合的阳离子浓度， C_0 是总浓度。所以 $\frac{C}{C_0}$ 为滴定的相对误差，以 T 表示之。

即 $\frac{C}{C_0} = T$ ， $C = C_0 T$ 代入式 (4) 得到

$$\frac{1}{C_0 T^2} = \frac{K_{\text{稳}}}{\alpha_{\text{H}}} \quad \alpha_{\text{H}} = C_0 T^2 K_{\text{稳}} \dots\dots\dots (5)$$

从式 (5) $K_{\text{稳}}$ 为一常数如 C_0 也固定则滴定的准确度 T 与 α_{H} 成正比， α_{H} 又随 pH 的改变而改变，pH 愈小 α_{H} 也愈小，因此 T 也与 pH 的大小有关，

在容量分析中一般允许的相对误差为千分之一，即 $\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1000} = T$ ，现在以 EDTA 分别滴定 Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Fe^{3+} 为例，计算允许的最低 pH 值如下：

假定 $C_0 = 0.01 \text{ M}$ $T = 0.001$

对于 Mg^{++} 其 $K_{\text{稳}} = 10^{8.69}$ 把 C_0 , T , $K_{\text{稳}}$ 代入式(5)得

$$\alpha_{\text{H}} = 0.01 \times (0.001)^2 \times 10^{8.69} = 10^{0.69}$$

$$\lg \alpha_{\text{H}} = 0.69 \text{ 从表 查得 } \text{pH} = 9.7$$

对于 Ca^{++} $K_{\text{稳}} = 10^{10.59}$

$$\text{所以 } \alpha_{\text{H}} = 10^{-8} \times 10^{10.59} = 10^{2.59}$$

$$\lg \alpha_{\text{H}} = 2.59 \quad \text{pH} = 7.7$$

对于 Fe^{+++} $K_{\text{稳}} = 10^{25.1}$

$$\alpha_{\text{H}} = 10^{-8} \times 10^{25.1} = 10^{17.1}$$

$$\lg \alpha_{\text{H}} = 17.1 \quad \text{pH} = 1$$

从上面三个例子可以看出在一定准确度要求的条件下, 愈是稳定的络合物, 滴定时所允许的酸度愈高, Fe^{+++} 可以在强酸性溶液中滴定, Ca^{++} 必须在中性或硷性溶液中滴定而 Mg^{++} 只能在硷性溶液中滴定。

根据式(5)可以计算各种金属离子在滴定时所允许的最低

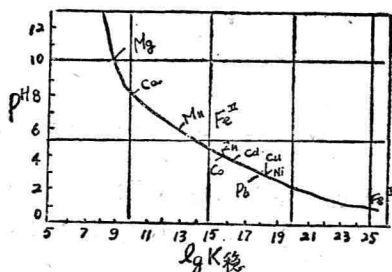


图2

pH 值, 如把不同的 $K_{\text{稳}}$ 对应于 pH 作图可得如 2 图 (林旁图 Ringbom A.) 所示, 从图 2 不仅能清楚地看出当测定不同金属离子时所应选择的 pH 值; 更重要是当测定溶液中同时存在几种离子时能否借调

整不同的 pH 以便分别测定其中的各个成份, 从图上很显然地可以看出, 当 Fe^{+++} 与 Ca^{++} 共存时则只要调节不同的滴定 pH 值, 就能有效的分别测定。如 Zn^{++} , Co^{++} , Cd^{++} 共存则显然不能分别测定。

根据前述，似乎测定的酸度愈低，滴定反应的误差愈小，但酸度过低也往往会引起下列的几点影响：

1. 许多阳离子将会形成硷性氢氧化物或氢氧化物，如溶液存在有 NH_4^+ 的硷性溶液中，有些离子将形成不同配位数的络离子。这时游离的金属离子将会降低，而影响到等当点前 PM 的变大，在滴定曲线的下半截就要向上移，滴定的突跃范围也会缩短。所以 pH 值也不能随意增高，如果有上述情况的存在，则在计算等当点以前的滴定曲线时也应加以校正。

2. 影响到指示剂的变色，因为络合滴定的指示剂本身也具有酸硷指示剂的性质，即在不同 pH 值其游离指示剂的颜色也不同。

3. 什质的干扰比较严重，亦即存在干扰的机会增多。

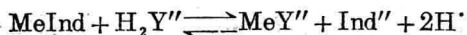
第五节 络合滴定指示剂

1. 指示剂的作用原理

络合滴定终点的测定可以用好几种不同的方法，例如用酸硷指示剂，金属离子指示剂；用分光光度法，电位滴定法，电流滴定法等，其中应用最普通者是利用金属离子指示剂来判断滴定终点。

金属离子指示剂一般是有色的有机物质，它可以和阳离子络合成相当稳定的络合物而显出与指示剂本身不同的颜色，由于这类络合物比该离子与 EDTA 的络合物不稳定，因此在用 EDTA 滴定过程中，阳离子渐渐与 EDTA 结合，等当点时阳离子全部与 EDTA 络合而游离出指示剂，因而显示颜色的改变，以指明终点。

如果用 Ind'' 代表指示剂的阴离子，滴定时的反应可用下式表示：



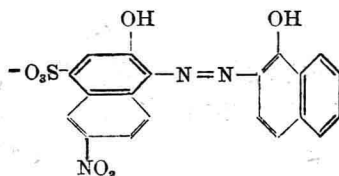
一种颜色

另一种颜色

2. 一般常见的金属离子指示剂类型:

(1) 偶氮染料: 最常用的有

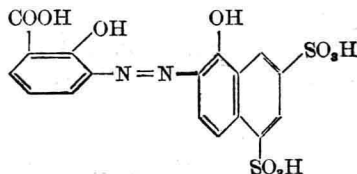
i) 铬黑 T



它能与 Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} 等离子形成络合物, 络合物一般呈酒红色, 在 pH 值等于 8—12 的溶液中, 指示剂本身呈蓝色, 用 EDTA 滴定这些离子时, 终点颜色由红变蓝相当明显。与 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} 等络合较差, 不能直接滴定, 但可以用镁盐滴定 EDTA 的间接测定。

铬黑 T 在水溶液中不稳定, 很易聚合, 因此常把铬黑 T 与 NaCl 固体混合配成固体混合物指示剂或配成三乙醇胺的溶液使用。

ii) 钙指示剂

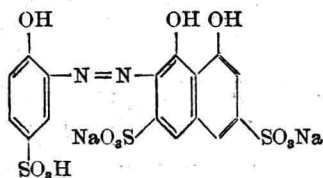


该指示剂在 $\text{pH} > 12$ 的硷性溶液中与 Ca^{2+} 离子络合后呈红色, 游离的指示剂则呈蓝色, 由于溶液的硷性较高, Mg^{2+} 离子在溶液中已沉淀为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 又由于 EDTA 与 Ca^{2+} 离子生成的络合物比 Mg^{2+} 离子的 EDTA 络合物更稳定, 因此用钙指示剂可

以在 Ca^{2+} , Mg^{2+} 混合液中直接滴定 Ca^{2+} 离子。

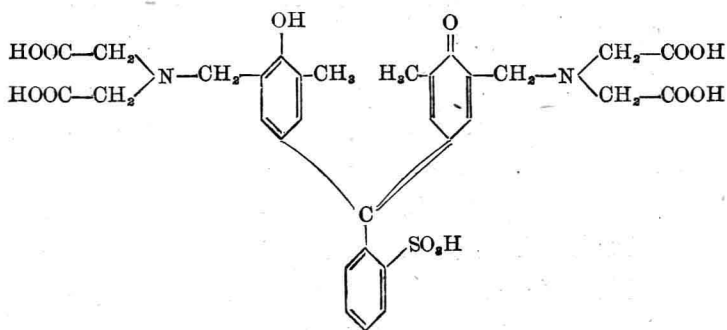
钙指示剂在水溶液中也较不稳定，所以使用时也是采用固体指示剂。

iii) 酸性络蓝 K



该指示剂在酸性溶液中呈红色，硷性溶液呈灰绿色，在硷性溶液中与 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} 等络合呈红色。

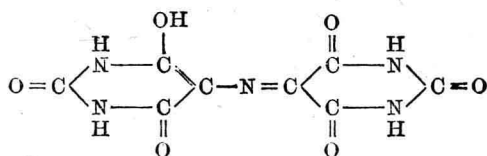
(2) 羧氨基酚酞型：灵敏度较高，近来发展的一类指示剂，例如二甲苯酚橙。



酸性溶液中呈淡黄色，与阳离子络合后呈深红色，在酸性溶液用 EDTA 直接滴定 Th^{4+} , Bi^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 可得准确结果。

(3) 其它类型:

紫脲酸胺:



它是最早应用的指示剂，在强硷性溶液中呈紫色，与 Ca^{++} 组成的络合物呈红色，终点由红变紫不够明显，在 pH 在 9—10 时，紫脲酸胺和 Cu^{++} , Co^{++} , Ni^{++} 络合后呈黄色，指示剂本身呈淡紫红色，变色明显，因此是测定 Cu^{++} , Co^{++} , Ni^{++} 的优良指示剂。

其它如邻苯二酚紫作为 Mg^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Bi^{+++} , Th^{++++} 茜素磺酸钠滴定 Th^{++++} ，打萨宗滴定 Pb^{++} , Cd^{++} ，桑木色素滴定 Ga^{++} ， KSCN 或磺化水杨酸滴定 Fe^{+++} 等等指示剂也十分繁多。

3. 指示剂的选择

作为一个滴定终点的指示剂必须能在滴定终点时显示出敏锐的颜色变化。在络合滴定中也不例外，为了要达到这一目的对金属指示剂提出下面的要求：

(1) 在滴定进行的酸度范围内指示剂与金属阳离子所生成络合物的颜色与游离指示剂的颜色要有显著的差别：以络黑 T 为例，它是一有机三元酸，第一个 H^+ 离子极易电离，第二和第三个 H^+ 离子较难电离，其电离常数分别是 $\text{pK}_2=6.3$ $\text{pK}_3=11.6$ 络黑 T 在溶液中存在着下列的平衡关系：

