

内 容 提 要

本书是根据全国给水排水专业指导委员会“水分析化学课程教学基本要求”和应广大学生的要求编写的。

全书共分五章,包括:水分析化学教学基本要求和水分析化学教学设计、水分析化学知识点及《水分析化学》(中国建筑工程出版社)书后习题及思考题解答,以及水分析化学基本概念、基本原理及基本操作、模拟试题及解答。书后附有最近四年的水分析化学研究生入学真题。

本书可作为市政工程、环境工程、环境科学等非化学类专业的本科生学习指导书,也可作为相关专业考研者的复习指导书。

图书在版编目(CIP)数据

水分析化学试题精选与答题技巧/崔崇威主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.12

(21世纪自学·复习·考研系列丛书)

ISBN 7-5603-2097-X

I.水… II.崔…… III.水质分析-分析化学-研究生-入学考试-解题 IV.0661.1-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 117093 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

电 话 0451-86414549

印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 10.5 字数 200 千字

版 次 2004 年 12 月第 1 版 2004 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5603-2097-X/X·18

印 数 1~4 000

定 价 18.00 元

前 言

水分析化学是给水排水专业的主干课程之一,是重要的技术基础课,多年来一直是市政工程专业的硕士研究生入学考试科目。随着我国研究生招生制度的改革,水分析化学作为研究生遴选考试课程的重要性日显突出,报考人数呈逐年递增的态势。作为全国给水排水专业指导委员会主任单位——哈尔滨工业大学市政环境工程学院起草了水分析化学教学基本要求,并由哈尔滨工业大学市政环境工程学院黄君礼教授编著出版了《水分析化学》教材,该书是建设部“十五”重点规划教材和高等学校推荐教材。

国内很多高校开设了水分析化学课程,并使用该教材作为教学用书。由于报考学生的来源面广,各学校的教学侧重点也存在着差异,因而编写一本适合学生系统学习水分析化学、掌握水质分析基本技能并能熟练地解答思考题和练习题方面的教学参考书是各方面的迫切需要。于是,我们根据多年的教学实践经验和研究生入学考试的实际情况组织编写了这本既能满足教学参考,又能适合于研究生入学考试复习的参考教材。

本书是按照全国给水排水专业指导委员会制定的《水分析化学课程教学基本要求》和黄君礼教授编著的《水分析化学》(中国建筑工业出版社)为参考编写的。在编写过程中,得到了哈尔滨工业大学教务处和市政环境工程学院领导的大力支持。王秀衡副教授参与了本书部分章节的编写工作,黄君礼教授审阅了全部书稿并提出了许多宝贵意见,同时张月红、张立国、张蕾、焦雅吉、唐小辉、刘丽娜、刘玉强等同学在书稿的整理和文字加工等方面给予了许多帮助,在此一并表示衷心的感谢。

考虑到不同专业和学生报考研究生的需要,本书列举了众多的、不同类型的例题,收集了部分概念性的思考题和相当数量的习题,编入了大量模拟考试的内容,帮助学生明确必须掌握的内容、公式的使用条件,并掌握解题技巧,提高解题能力。

因编者水平有限和时间仓促,本书难免存在疏漏及不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者
2004 年 10 月

21世纪

更多教材下载: <http://xuexi.hagongda.com.cn> 更多考研资料下载: <http://kaoyan.hagongda.com.cn>

自学·复习·考研系列丛书

水分析化学 试题精选与答题技巧

突出重点
明确思路
提高能力

SHUIFENXI HUAXUE SHITI

JINGXUAN YU DATI JIQIAO

崔崇威

哈尔滨工业大学出版社



21世纪

责任编辑 贾学斌
封面设计 卞秉利

自学·复习·考研系列丛书

水分析化学试题精选与答题技巧
数学试题精选与答题技巧
运筹学试题精选与答题技巧
理论力学试题精选与答题技巧
微型计算机原理试题精选与答题技巧
自动控制原理试题精选与答题技巧
电工学试题精选与答题技巧
电路试题精选与答题技巧
电子技术基础试题精选与答题技巧
机械原理试题精选与答题技巧
机械设计试题精选与答题技巧
金属切削机床试题精选与答题技巧
机械制造工艺学试题精选与答题技巧
金属切削原理试题精选与答题技巧
工科化学类试题精选与答题技巧

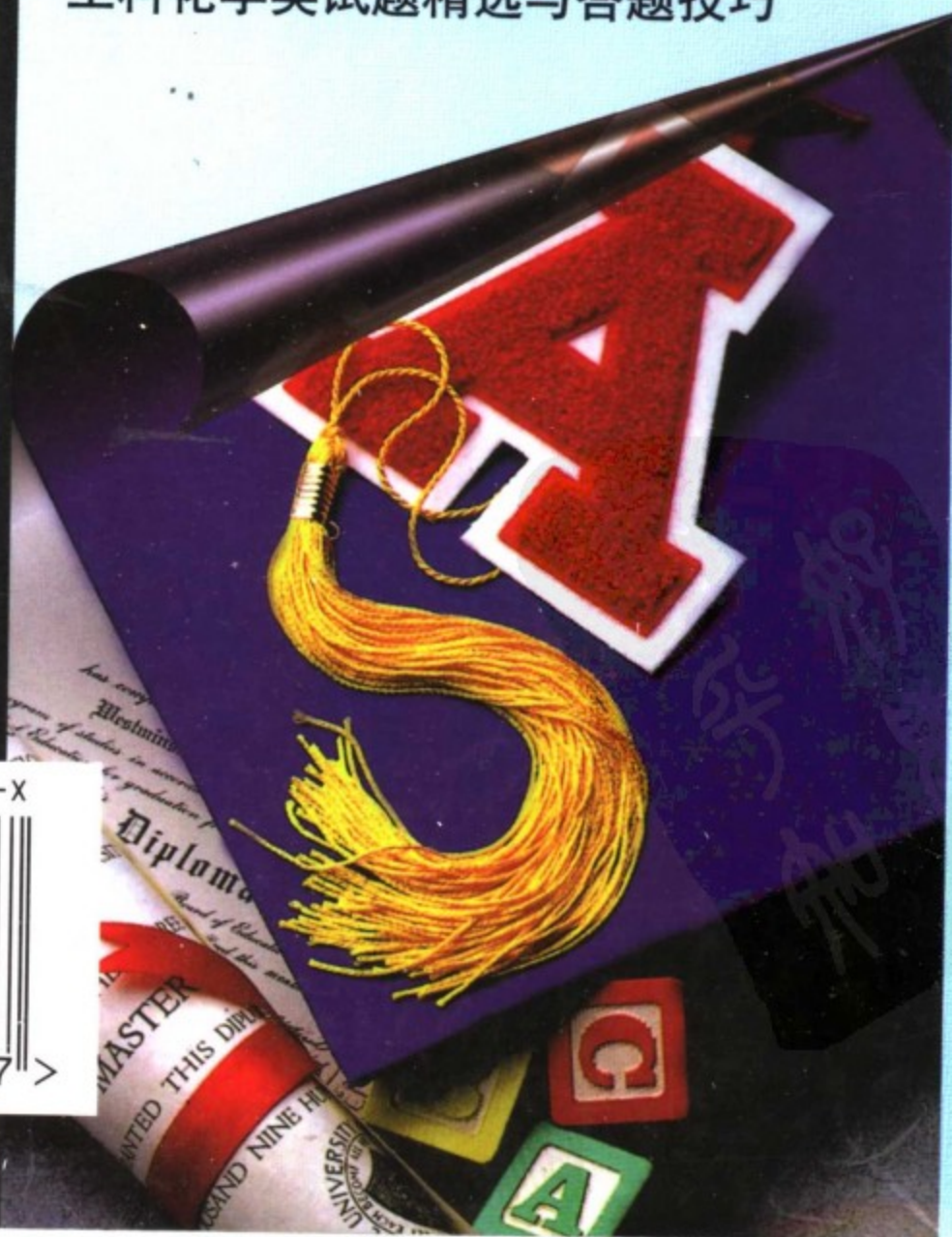
ISBN 7-5603-2097-X



9 787560 320977 >

ISBN 7-5603-2097-X

X·18 定价 18



21 世纪自学·复习·考研系列丛书

水分析化学试题精选 与答题技巧

崔崇威



目 录

第一章 水分析化学教学基本要求与教学设计	(1)
第一节 水分析化学教学基本要求	(1)
第二节 水分析化学教学设计	(5)
第二章 水分析化学知识点	(10)
第一节 绪论知识点	(10)
第二节 酸碱滴定知识点	(15)
第三节 络合滴定知识点	(19)
第四节 沉淀滴定与重量分析知识点	(24)
第五节 氧化还原滴定知识点	(26)
第六节 吸收光谱法知识点	(32)
第七节 电化学分析知识点	(35)
第八节 色谱法与原子吸收光谱法知识点	(37)
第三章 水分析化学相关习题及解答	(43)
第一节 《水分析化学》课后习题及解答	(43)
第二节 客观题及解答	(80)
第四章 水分析化学基本知识总结	(92)
第一节 基本概念	(92)
第二节 基本知识和基本原理	(100)
第五章 模拟试题及解答	(121)
模拟试题一	(121)
模拟试题二	(125)
模拟试题三	(128)
模拟试题四	(132)
模拟试题五	(135)
模拟试题六	(139)
模拟试题七	(143)
模拟试题八	(148)
附录 水分析化学最近四年考研真题	(153)
参考文献	(159)

第一章 水分析化学教学基本要求与教学设计

第一节 水分析化学教学基本要求

一、课程性质与任务

水分析化学是研究水及水中污染物的组成、性质、含量和分析方法的一门学科。水分析化学是给水排水专业的重要专业技术基础课、必修课,主要培养学生水质工程分析技能,为学习专业课打下坚实的基础。

二、基本要求

水分析化学是研究水中杂质及其变化规律的重要学科,通过水分析化学的学习,掌握水分析化学的四大滴定方法(酸碱滴定法、络合滴定法、沉淀滴定法和氧化还原滴定法)和主要的仪器分析法(吸收光谱法、色谱法以及原子吸收法等)的基本原理、基本知识、基本概念和基本技能,掌握水质分析的基本操作,注意培养学生严谨的科学态度,树立准确“量”的理念,培养学生独立分析问题和解决实际问题的能力。

三、与其他课程的联系与分工

根据给水排水专业培养计划的要求,水分析化学授课建议安排在普通化学、有机化学和物理化学课程结束之后,一般宜安排在第二学年的第四学期。在学习水分析化学之前,要求学生必须具有扎实的化学基础理论和基本技能。水分析化学服务于本专业的后续专业课学习,是学好给水排水设计、水处理工艺、水环境评价、废水综合处理工艺等课程的基本保证,正确的分析结果是水质工程建设顺利进行的基础。

四、总学时

授课时数:40 学时。

实践环节教学(实验)时数:20 学时。

总学时:60 学时。

五、基本内容、学时分配及重点、难点

水分析化学课程的基本内容、学时及要点见表 1.1。

表 1.1 水分析化学课程的内容、学时及要点

序号	授课内容及重点、难点	学时分配
1	第一章 绪论 (1)水分析化学的任务与分类 重点:化学分析与仪器分析的主要方法 (2)水质指标与水质标准 重点:水质物理指标和化学指标、微生物指标	2.0
2	(3)水样的保存和预处理、取样与分析方法的选择 (4)分析方法的评价 重点:精确度与精密度的定义、二者关系 加标回收率实验设计	2.0
3	(5)标准溶液与物质的量浓度 重点:量浓度与基本单元第二章 酸碱滴定法 (1)酸碱质子理论	2.0
4	(2)酸碱指示剂 重点:指示剂的变色范围 (3)酸碱滴定曲线和指示剂选择 (4)酸度(概述) (5)碱度 重点:连续滴定法测碱度与计算	2.0
5	第三章 络合滴定法* (1)概述 (2)EDTA 重点:EDTA 金属配合物的结构特征、稳定性 (3)pH 对络合滴定的影响 重点:酸效应、条件稳定常数与酸效应曲线	2.0
6	(4)金属指示剂 重点:金属指示剂的作用原理 金属指示剂僵化作用与封闭作用 铬黑 T 与钙指示剂 (5)提高络合滴定选择性 (6)络合滴定的方式与应用 重点:硬度的测定与计算	2.0

* “络合滴定”现改为“配合滴定”,为配合《水分析化学》教材,本书仍使用“络合滴定”。

续表 1.1

序号	授课内容及重点、难点	学时分配
7	第四章 沉淀滴定法 (1)重量分析原理 (2)沉淀溶解平衡与影响因素 (3)沉淀滴定法的应用 重点:莫尔法原理与滴定条件	2.0
8	第五章 氧化还原滴定法 (1)氧化还原反应的特点 (2)提高氧化还原反应速度的方法 (3)氧化还原平衡与电极电势的应用 (4)氧化还原指示剂	
9	(5)高锰酸钾法 (6)重铬酸钾法 重点:高锰酸盐指数与 COD 的测定、计算	2.0
10	(7)碘量法 重点:碘量法的指示剂与终点 余氯、溶解氧的测定与计算 (8)溴酸钾法 (9)有机污染物综合指标 重点:高锰酸盐指数、COD、BOD ₅ 、TOC、TOD 的定义及在水质监测中的作用	2.0
11	第一章~第五章阶段复习 (1)重点内容概述 (2)习题讲解	2.0
12	第六章 吸收光谱法 (1)吸收光谱 重点:朗伯比尔定律、吸收光谱曲线	2.0
13	(2)显色反应与影响因素 (3)比色分析方法与仪器 重点:分光光度计的工作原理与使用方法 (4)天然水中铁的测定 (5)吸收光谱法的定量方法 重点:标准曲线法	2.0
14	第七章 电化学分析法 (1)电位分析法* 重点:指示电极、参比电极、pH 测定 (2)电导分析法	2.0

*“电位”现名称为“电势”,为配合《水分析化学》教材,本书仍使用“电位分析法”。

续表 1.1

序号	授课内容及重点、难点	学时分配
15	第八章 大型仪器分析技术 (1)色谱产生、历史发展、用途 (2)色谱的分类与分离原理 (3)气相色谱常用术语 重点:色谱的分离原理和常用术语	2.0
16	(4)气相色谱基本组成 (5)色谱柱的种类 (6)四种常用检测器的原理与用途 重点:色谱柱(填充柱)的制备方法,四种检测器原理	2.0
17	(7)气相色谱的定性、定量方法 (8)质谱初步知识,GC/MS 联用技术 (9)饮用水中有机物分析时的水样预处理技术 重点:气相色谱定性、定量分析及水样预处理技术	2.0
18	(1)液相色谱的特点与结构 (2)离子色谱的特点与结构 (3)原子吸收光谱法基本原理 重点:原子吸收基本原理	2.0
19	(14)原子吸收分光光度法基本组成,结构简图 (15)阴极射线灯、锐线光源、原子化器 (16)原子吸收定性定量方法 (17)水质分析技术新进展简介 重点:锐线光源、原子化器原理	2.0
20	总复习: (1)仪器分析部分 (2)实践教学问题分析 (3)课后思考题与作业评述 (4)安排期末考核和答疑	2.0

六、实践性环节

实验课程共 20 学时,其中学生操作实验 18 学时,演示实验 2 学时,实验授课按小班进行,每班少于 36 人,2 人一组进行实验。实验内容见表 1.2。

表 1.2 水分析化学实验课的教学安排

序号	实 验 题 目	学 时
1	标准溶液的配制及标定	1
2	碱度(酸碱滴定法)	1
3	硬度(络合滴定法)	2
4	氯化物(沉淀滴定法)	2
5	高锰酸盐指数	2
6	COD(重铬酸钾法)	2
7	溶解氧(碘量法)	2
8	铁(吸收光谱法)	4
9	pH 值(电位分析法)、色度(目视比色法)、浊度	2
10	大型仪器分析演示实验、气相色谱仪、离子色谱仪、色质联用仪、原子吸收分光光度计	2

七、教学方式

理论授课以课堂讲授为主,配以挂图和少部分投影图片,仪器分析部分教学以 VCD 演示仪器结构和使用方法。

第二节 水分析化学教学设计

一、课程名称

水分析化学(中文)
Water Analytic Chemistry(英文)

二、课程定位

给水排水工程专业的专业技术基础课,是专业指导委员会指定的 10 门骨干课程之一。本课程在第二学年的第二学期开设,教学时数 60 学时,其中课堂教学 40 学时,实践教学 20 学时。在学习本课程前,要求学生具有较好的普通化学、有机化学和物理化学基础,通过本课程的学习,使学生系统地掌握水质指标分析中的基本概念、基本理论和基本方法,并能熟练解决给水排水工程研究中的水质分析问题。重点强化学生的实验动手能力,为后续水质工程学等课程的学习奠定扎实的基础。

三、课程的主要内容和特色

本课程的主要内容包括:水质指标体系的建立及在工程研究中的应用,水

样的保存及预处理技术,标准溶液的获得,碱度的测定原理及应用,硬度的测定原理及应用,重量分析及氯离子的测定,有机污染物综合指标的测定方法及应用,吸收光谱法原理及应用,电化学分析原理及应用,原子吸收分光光度法原理及应用,气相色谱法原理及应用。

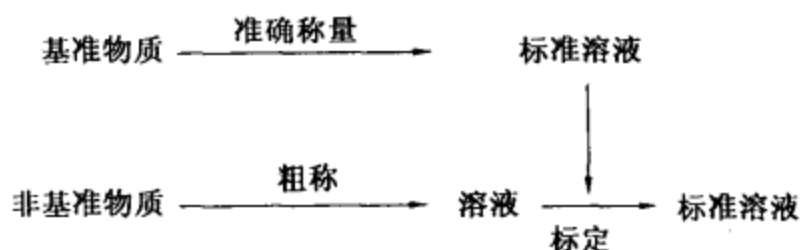
本课程的特色是建立在传统分析化学基础之上,以水质指标体系为讲授脉络,突出水质指标的工程应用地位,由水质分析技术引出相关的理论内容,最终实现教学效果的“纲举目张”。

四、教学设计及教学安排

第一次课:上好本课程第一节十分重要。讲清本课程的性质、讲授内容、基本要求及教学定位;请学生观看水质分析技术发展的多媒体素材,接下来要系统讲授水质指标体系的建立、分类及相关标准;以色度、浊度、总残渣的分析方法为主,介绍目视比色法和重量分析的初步知识,讲解其他水质指标的概念。

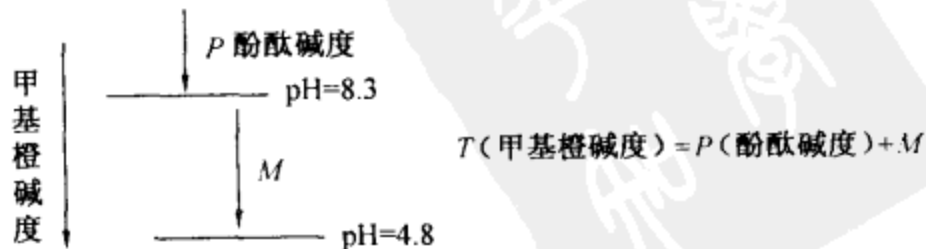
第二次课:水质分析方法的选择及评价,重点讲解加标回收率和相对标准偏差在水质分析方法评价中的应用。略讲准确度和精密度之关系。介绍水样的取、存原则及水样预处理方法。

第三次课:物质的量浓度,基准物质,标准溶液获得,如何标定浓度,浓度的其他表示方法,滴定度 $T_{s/x}$ 。



介绍酸、碱概念,重点是共轭酸碱对概念的建立,酸碱强度的表征方法, $K_a \cdot K_b = K_w$, $pK_a + pK_b = pK_w = 14$ 。重点是推导 HB/B^- 之间的 K_a 与 K_b 之关系。

第四次课:区分效应和拉平效应,缓冲溶液理论,酸碱指示剂: $pH = pK_1 \pm 1$,重点讲解水中碱度的来源及组成,介绍连续滴定法测定水中碱度。要求学生熟练应用下面图示。



第五次课:复习配位化学的基础知识,引入乙二胺四乙酸(EDTA),讲授其

化学结构和配位特征;介绍影响络合平衡的主要因素,以酸效应为主,讲主体反应、副反应,重点讲解酸效应系数与 $\lg K_{\text{稳}}$ 及 $\lg K_{\text{不稳}}$ 之间的关系, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 被准确滴定的最低 pH 值;介绍金属指示剂及作用原理。

第六次课:重点讲解金属指示剂封闭现象、僵化现象产生的原因,以及解决措施。介绍三种常用掩蔽剂(三乙醇胺、 NH_4F 和 KCN), EDTA 的配制与标定,总硬度的测定原理,暂时硬度与永久硬度之间的关系,水垢的形成及去除方法。

第七次课:沉淀理论,影响沉淀形成的主要因素分析,介绍同离子效应(以 $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 为例子);讲解盐效应前,应复习离子强度概念;略讲酸效应和络合剂效应;以水中 SO_4^{2-} 测定为例,讲授重量分析原理;讲清分步沉淀原理,讨论莫尔法测定水中 Cl^- 时需要注意的几个问题。教材上其他内容要求学生自行阅读。

第八次课:氧化还原反应特征,影响氧化还原反应速度的因素,判断氧化还原反应的完全程度,氧化还原指示剂(自身,专用和试亚铁灵),对比讲解高锰酸盐指数(PI)和 COD,见图 1.1。

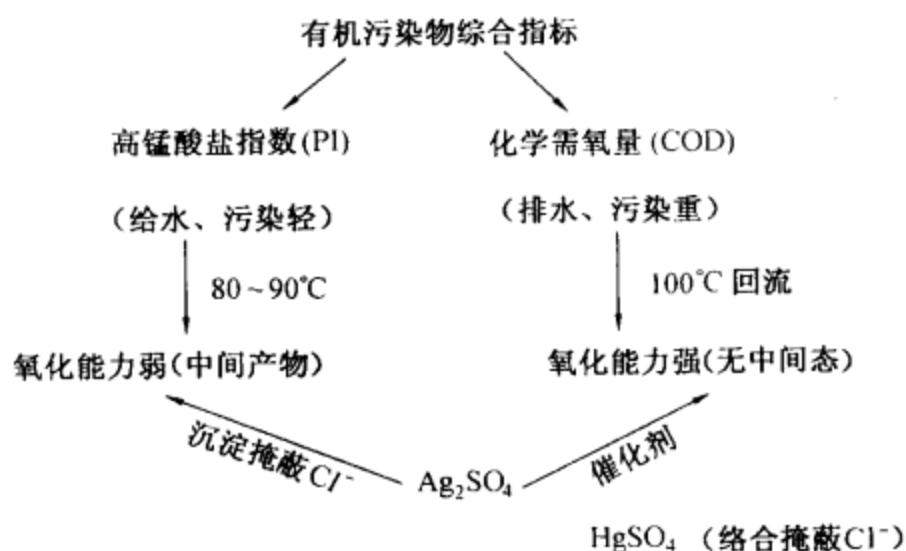


图 1.1 高锰酸盐指数与 COD 指标实验区分示意图

第九次课:重点讲解碘量法原理和溶解氧测定,以及 BOD_5^{20} 的概念。 BOD_5^{20} 的测定方法自学或在开放实验时选做。余氯和 ClO_2 测定过程中的对比分析,设计一个 O_3 测定的装置并开展课堂讨论。溴酸钾法测苯酚,介绍水中甲醇和硫化物的分析方法。

第十次课:本次课设计为大综合,包括作业问题讲解、习题演算、思考题问答,授课形式以课堂讨论为主。

进入实验室前,应集中讲授实验目的、意义和基本要求。拟定的实验题目有:①碱度的测定;②硬度的测定;③ Cl^- 的测定;④高锰酸盐指数或 COD 测定;⑤溶解氧测定(对比碘量法和溶解氧仪);⑥ BOD_5^{20} 测定(选做);⑦浊度和

色度的测定;⑧总残渣,可滤残渣,不可滤残渣的测定;⑨硫酸根含量的测定,可选择厌氧废水进行实际水样测定;⑩松花江水和生活污水大综合试验。

第十一次课:介绍电化学分析的基本内容、方式和方法。重点讲授指示电极和参比电极,略讲电极种类,详讲 pH 值的测定原理及应用、pH 计的使用、扩展内容 ORP 测定及电位滴定的用途,终点突跃的几种表示方法。电导部分要求学生自学。

实验内容:pH 值的测定,熟悉复合电极的使用及保养。

第十二次课:吸收光谱产生原理,介绍一些分子轨道理论,电子跃迁方式及判断方法。朗伯-比尔定律是本章的重点内容。对吸收光谱中涉及的基本概念采用图文并茂的方式交代清楚。

第十三次课:讲授显色反应及影响因素。重点讲授 722 或 752 分光光度计的使用及操作要领;介绍铁、挥发酚及氨氮的测定方法。

实验内容:铁吸收光谱手绘和仪器自动绘制的对比,铁、挥发酚及氨氮的测定。

第十四次课:色谱的产生、历史、用途,色谱的分离原理,色谱的分类。本章以气相色谱应用为重点,讲授气相色谱的基本概念;讲清楚色谱流出曲线,以色谱流出曲线为例,讲授所涉及的基本概念;交待气相色谱仪的组成。

第十五次课:重点讲授色谱柱分类制备方法及其选择,突出柱效率相关内容。以 ECD、TCD、FID 和 FPD 四种检测器为例,讲授其使用原理,要求学生能正确选用检测器,区分质量型和浓度型检测器;介绍气相色谱的定性方法。

第十六次课:继续讲解 GC 的定量方法,引入质谱。讲授 MS 的初步知识,介绍饮用水水样进行 GC/MS 分析时的水样预处理方法。

第十七次课:本次课重点是原子吸收分光光度基本原理、AAS 基本组成、结构简图、阴极射线灯、原子化器等基本知识。难点是对共振吸收和共振发射的理解以及锐线光源特谱线的选择。

第十八次课:重点讲授 AAS 的定性、定量方法。难点是干扰的消除技术,介绍水质指标中重金属离子的分析方法。

第十九次课:介绍水质分析技术发展的最新进展。重点内容包括:液相色谱和离子色谱技术在水质分析中的应用;以讨论的形式研讨分析检测技术的自动化问题。

第二十次课:总复习。先复习仪器分析部分内容,然后对实践教学中出现的问题集中讲解,对课后思考题和作业进行评述,并安排期末考核和答疑时间。

五、考核方式及成绩评定

本课程采取百分制,闭卷笔试。题型设计为:基本概念(10分),填空(10分),论述题(20分),实验设计题(20分),计算题(40分)。分数核定为:作业(10%),实践教学(20%),期末卷面(70%)。原则上实践教学不合格者,不允许参加期末考试。

六、教材及参考书

教材:黄君礼编著.水分析化学.北京:中国建筑工业出版社,2004

教参:薛华等.分析化学.北京:清华大学出版社,2004



第二章 水分析化学知识点

第一节 绪论知识点

一、水分析化学的地位及作用

研究水及其杂质、污染物的组成、性质、含量的分析方法与技术——“眼睛”和“哨兵”的作用。

二、水分析化学分析方法的分类

1. 水中污染物

无机: 金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) + 重金属离子(Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等)。

有机: 酚、农药、洗涤剂。

以上污染物都可通过水质分析方法进行定性与定量测定。

2. 分析方法

(1) 重量分析——称重的办法。

用途: 残渣分析。

(2) 化学分析——借助化学反应。

① 酸碱滴定——质子传递(最基础的滴定分析)。

用途: 测定碱度、酸度。

② 络合滴定——配合反应 $\text{M} + \text{Y} \longrightarrow \text{MY}$ 。

用途: 测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 。

另外, 配合反应可用于掩蔽技术, 消除非测定离子的干扰。

③ 沉淀分析——沉淀反应 $\text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-} \longrightarrow \text{AgCl}$ 。

用途: 测定水中 Cl^{-} 。

④ 氧化还原滴定——氧化还原反应(特点: 电子转移)。

用途: 测 COD 等有机污染指标。

氧化还原反应也用于废水的化学处理(如脱 CN^{-} , $\text{CN}^{-} + \text{ClO}_2 \longrightarrow \text{N}_2$)。

(3) 仪器分析:

① 吸收光谱法用途: 分析有机分子、无机离子。

② 色谱法:

气相色谱用途:如氯仿测定。

液相色谱用途:如多环芳烃测定。

离子色谱用途:如阴离子测定。

③ 原子吸收法用途:金属元素测定。

④ 电化学分析法用途:pH 值的测定。

三、水质指标与水质标准

水质指标通常包括物理指标、化学指标、微生物学指标。

1. 物理指标

物理指标的特点是不涉及化学反应,参数测定后水样不发生变化。

(1) 水温:由温度计直接测量。

(2) 臭味:通常由域值来表示,有文字描述。

(3) 色度:包括表色和真色。

① 表色:由悬浮性物质、胶体和溶解性物质共同引起,通常是定性描述。

② 真色:由胶体和溶解性物质引起,通常是定量测量。

色度的测定通常用标准比色法(目视比色法)。测定方法为:

a. 用具塞比色管配制标准色阶(Pt - Co 色阶),用 $K_2PtCl_6 + CoCl_2$, 稳定性高,1 mgPt/L 定义为 1 度。

b. 未知水样置于同规格比色管中(如浑浊先静置澄清),俯视与标准色阶对比。

(4) 浊度:由悬浮物及胶体物质引起的水样的浑浊程度,是混凝工艺重要的控制指标。

浊度的测定方法为:

① 目视比浊法:用具塞比色管配制标准浊度阶,把漂白土的质量浓度为 1 mg/L 定义为 1 度,水样俯视对比。

② 分光光度法:680 nm 分光光度计测定。

标准浊度单位:把质量浓度为 1.25 mg/L 硫酸肼和质量浓度为 12.5 mg/L 六次甲基四胺形成的甲腈聚合物定为 1 度,测定结果单位为 FTU。

③ 散射法:用浊度仪测定,也有用甲腈聚合物为标准浊度单位,测定结果的单位为 NTU。

(5) 残渣:总残渣 = 可滤残渣 + 不可滤残渣,用重量法测定。

(6) 电导率:用电导率仪测定。

(7) UVA254:用紫外分光光度计测定,反映水中有机物含量。

(8) 氧化还原电位(ORP):可用 pH(酸度)计测定,是反映废水生物处理过程的重要参数。

2. 化学指标

(1) pH 值: $\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}^+}$

(2) 酸度和碱度:给出质子物质的总量是酸度;接受质子物质的总量是碱度。

(3) 硬度:水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的总量。

① 永久硬度:硫酸盐、氯化物等形成的硬度。

② 暂时硬度:由碳酸盐和重碳酸盐形成,煮沸后能分解形成沉淀。

(4) 总盐量:水中全部阴、阳离子总量。

(5) 有机污染物综合指标:是总量指标,宏观地描述水中有机污染物,不针对某类有机物。

① 高锰酸盐指数(PI):用 KMnO_4 作氧化剂氧化水中有机物所消耗的量,用 $\text{mg O}_2/\text{L}$ 表示。

② 化学需氧量(COD):在一定条件下,水中能被重铬酸钾氧化的有机物的量,用 $\text{mg O}_2/\text{L}$ 表示。

③ 生物化学需氧量(BOD):在一定时间温度下,微生物分解水中有机物发生生物化学反应所消耗的溶解氧量,单位为 $\text{mg O}_2/\text{L}$ 。

④ 总有机碳(TOC):水体有机物总的碳含量,用总有机碳分析仪高温燃烧水样测定,单位为 $\text{mg C}/\text{L}$ 。

⑤ 总需氧量(TOD):水中有机物和还原性无机物在高温下燃烧生成稳定的氧化物时的需氧量,单位为 $\text{mg O}_2/\text{L}$ 。

3. 微生物学指标

微生物学指标是保障供水安全的重要指标,包括:细菌总数、大肠菌群、游离性余氯($\text{Cl}_2/\text{HOCl}/\text{OCl}^-$)。

4. 水质标准

根据不同用水目的制定的污染物的限量域值,除余氯为下限值,其他指标均为上限值,不可超越。

四、取水样、保存、预处理

1. 取水样

根据试验目的选取取样点、取样量、取样容器及确定测定方法。

取样点:河流水系沿上下游和深度布设,处理设施在进出水口。

取样量:保证取样量是分析用量 3 倍以上,至少做 2 次平行样。

容器:玻璃或塑料瓶,容器清洁(化学指标)或无菌(微生物指标)。

2. 保存

采用一些措施终止或减缓各种反应速度,以保证测定时的状态与取样时一致。其方法包括:冷藏;控制 pH 值,加酸调 $\text{pH} < 2$,个别指标加 NaOH;加保存试剂。

3. 预处理

预处理是指水样的分离技术。其内容包括:过滤;蒸馏;萃取;浓缩,富集。

五、分析方法的评价体系

1. 准确度

测定值和真实值的接近程度 $|X_i - X_T|$ 。常用测量加标回收率评价分析方法的准确度。

$$\text{加标回收率} / \% = \frac{\text{加标后测定值} - \text{加标前测定值}}{\text{加标量}} \times 100$$

$$\text{平均加标回收率} / \% = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \text{加标回收率}$$

平均加标回收率处于 97% ~ 103%, 可以认为分析方法可靠。

2. 精密度

测定值之间的接近程度 $|X_i - \bar{X}|$ 。常用相对标准偏差评价分析方法的精密度, 又称变异系数, 用 C_V 表示, 即

$$C_V / \% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$\text{偏差} \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

3. 准确度和精密度的关系

准确度高, 则精密度一定高; 准确度低, 则精密度一定低; 精密度高, 而准确度不一定高。

六、标准溶液

1. 基准物质

基准物质是指可以直接准确称量, 用于配制标准溶液的一类物质。作为基准物质应具备的基本要求: 性质稳定; 组成恒定, 相对分子质量较大; 纯度高, 易溶解。

滴定分析中常用的基准物质有:

Na_2CO_3 (酸碱滴定)、 CaCO_3 及 Zn 粒 (络合滴定)、 NaCl (沉淀滴定)、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (氧化还原滴定)。

2. 标准溶液

将已知准确浓度的溶液配制成标准溶液的方法: 基准物质可直接配制; 非基准物质需间接配制或用标定法配制。

例: 0.1 mol/L HCl 的配制。

- ① 用浓 HCl 稀释粗略地配制所要求的浓度;
- ② 用 Na_2CO_3 溶液对其进行标定, 计算出 HCl 的浓度。

3. 量浓度

(1) 物质的量 (mol): 表示物质指定的基本单元是多少的物理量, 1 mol 物质所包含的基本单元数为阿佛加德罗常数。

(2) 基本单元: 基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子, 或是这些粒子的特定组合。当说到物质 B 的物质的量 n_B 时, 必须注明基本单元。例如: $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

基本单元的选取原则: 等物质的量反应规则, 即滴定反应完全时, 消耗的待测物和滴定剂的物质的量相等。

酸碱滴定: 得到或给出 1 mol 质子, $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$, HCl , $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$, $1/2\text{CaCO}_3$ 。

络合滴定: 与 EDTA 的络合配位数, 一般为 $1:1$, Mg^{2+} , Al^{3+} , CaO , CaCO_3 。

沉淀滴定: 银量法以 AgNO_3 为基本单元, Cl^- 。

氧化还原滴定: 转移 1 mol 电子, $1/5\text{KMnO}_4$, $1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

(3) 摩尔质量 (g/mol): 用 M_B 表示, 也必须指出基本单元

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294, M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49$$

(4) 物质的量浓度 (mol/L , mmol/L): 单位溶液中所含溶质的物质的量

$$c_B = n_B / V_B$$

(5) 其他浓度表示方法: mg/L (质量浓度) 等。

4. 滴定度

1 mL 标准溶液相当于被测物质的质量 (用 $T_{S/X}$ 表示, S —标准溶液, X —待测溶液)。

七、例题与习题

1. 测水样某一指标的步骤

明确分析目标, 选择分析指标和相应的标准分析方法, 准备玻璃仪器和设

备,取水样,按照标准分析方法和流程进行测定,进行数据处理,评价分析方法,结果报表。

2. 设计加标回收率实验

加标回收率实验设计结果见表 2.1。

表 2.1 ClO₂ 光度法加标回收实验结果

次数	加标前/(mg·L ⁻¹)	加时量/(mg·L ⁻¹)	加标后/(mg·L ⁻¹)	回收率/%
1	0.00	0.20	0.195	
2	0.10	0.20	0.305	
3	0.20	0.20	0.41	
4	0.20	0.40	0.595	
5	0.15	0.30	0.45	
6	0.30	0.15	0.44	
平均加标回收率/%				

3. 设计精密度实验

对同一水样连续测定至少 8 次。

第二节 酸碱滴定知识点

一、酸碱平衡

1. 酸、碱

酸:给出质子的物质;碱:接受质子的物质。

常见共轭酸碱对: HAc/Ac⁻, H₂CO₃/HCO₃⁻, HCO₃⁻/CO₃²⁻, NH₄⁺/NH₃。

酸碱反应:两个共轭酸碱对作用的结果。

2. 酸度和碱度

酸度:给出质子物质的总量;天然水酸度来源为碳酸平衡(CO₂ + H₂O → H₂CO₃)。

碱度:接受质子的物质总量;碱度来源:① 强碱;② 强碱弱酸盐;③ 弱碱。

3. 酸碱强度

用 K_a(酸的解离平衡常数)的大小表示酸的强度;

用 K_b(碱的解离平衡常数)的大小表示碱的强度。

HCl, K_a >> 1, 在水中完全解离, 强酸。

HAc, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_a \ll 1$, 弱酸。

4. 酸碱平衡中的组分浓度

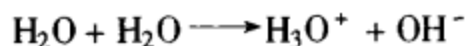
平衡浓度: 反应平衡时, 水溶液中溶质某种型体的实际浓度, 用 $c(\quad)$ 表示。

分析浓度(量浓度, 总浓度): 平衡型体浓度之和, 用 c 表示。

例: 在不同 pH 条件下, $c(\text{Ac}^-)$ 和 $c(\text{HAc})$ 是变化的, 但 $c(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-) + c(\text{HAc})$, 是不变的。

5. 共轭酸碱对 HB/B⁻ 的 K_a 和 K_b 关系

由水的自递平衡



$$K_w = c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-)$$

式中水合质子 H_3O^+ , 简化为 H^+ 。

K_w 水的自递平衡常数, $K_w = 1 \times 10^{-14}$ (25℃), $\text{p}K_w = 14$ 。

共轭酸碱对 $K_a \cdot K_b = K_w$, $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$; 对于水以外的其他溶剂, $K_a \cdot K_b = K_s$ 。

6. 拉平效应和区分效应

拉平效应是指使酸完全解离至溶剂化质子水平的效应。HCl、HNO₃ 在水中拉平到 H_3O^+ (即 H^+), 水为拉平溶剂; HCl、HAc 在氨水中拉平到 NH_4^+ , 氨水为拉平溶剂。

区分效应: 区分溶剂使酸碱表现出强弱。

例: 以 HAc 为溶剂时, HClO₄ 比 HNO₃ 酸性强。

二、酸碱滴定曲线

(1) 强碱滴定强酸与强酸滴定强碱曲线形状相同, 位置相反。

(2) 滴定剂初始浓度增加(减少)一个数量级, 滴定突跃范围增加(减少)2 个 pH 单位。

(3) 强碱滴定强酸的突跃范围大于强碱滴定弱酸的突跃范围。

(4) 用酸碱指示剂法进行强碱滴定弱酸的条件: $c_{\text{sp}} \times K_a \geq 10^{-8}$ (计量点时的酸浓度)。

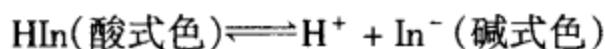
(5) 通过化学反应改善弱酸或弱碱性, 可采用 4 种强化措施: 络合、金属离子强化、沉淀、氧化还原。

三、酸碱指示剂

酸碱指示剂都是一些有机的弱酸或者弱碱, 当它发生质子传递时, 化学结

构发生相应的变化,其颜色也发生变化。

1. 酸碱指示剂的作用原理



$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}$$

解离平衡常数表达式为

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_1 c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)}$$

对上式取对数,则有 $\text{pH} = \text{p}K_1 - \lg \frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)}$, 由该式得出:

① 当 $\frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)} \geq 10$ 时, 呈酸式色, 溶液 $\text{pH} \leq \text{p}K_1 - 1$;

② 当 $\frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)} \leq \frac{1}{10}$ 时, 呈碱式色, 溶液 $\text{pH} \geq \text{p}K_1 + 1$;

③ 溶液 $\text{p}K_1 - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_1 + 1$, 呈混合色。

定义: $\text{p}K_1 - 1$ 到 $\text{p}K_1 + 1$ 为指示剂的理论变化范围, $\text{p}K_1$ 为理论变色点。

实际变化范围比理论范围要窄, 是人眼辨色能力造成的。

例: 用 NaOH 滴定 HCl: 滴定终点时, 酚酞无色 $\rightarrow$ 红色, 甲基橙橙红 $\rightarrow$ 黄色

用 HCl 滴定 NaOH: 滴定终点时, 酚酞红色 $\rightarrow$ 无色, 甲基橙橙黄 $\rightarrow$ 橙红

2. 酸碱指示剂的选择

可用滴定突跃范围来选择指示剂, 变色范围处于或部分处于 pH 值突跃范围内, 理论变色点越接近计量点越好。

3. 酸碱指示剂的分类

① 单色指示剂: 酚酞 $\text{pH} = 8.3$;

② 双色指示剂: 甲基橙 $\text{pH} = 4.8$;

③ 复合指示剂(2 种或 2 种以上)。

四、碱度的测定

1. 天然水中碱度的种类

天然水中碱度的种类: OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- , 可构成五种组合形式: (OH^-) 、 $(\text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-})$ 、 (CO_3^{2-}) 、 $(\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-)$ 、 (HCO_3^-) , 见图 2.1。

假设水中不能同时存在 OH^- 和 HCO_3^- , 则碱度和 pH 的关系为: $\text{pH} > 10$ 存在 OH^- ; $\text{pH} > 8.32$ 存在 CO_3^{2-} ; $\text{pH} > 4.5$ 存在 HCO_3^- 。

2. 连续滴定法测水中碱度

连续滴定法测水中碱度是指在同一锥形瓶中, 连续用酚酞和甲基橙作指

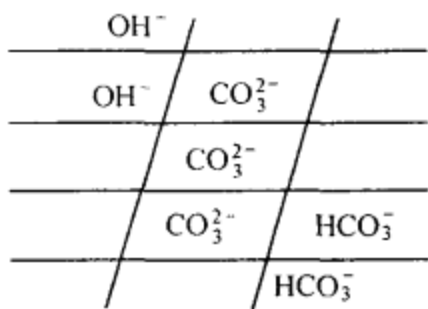


图 2.1 五种碱度组合记忆图

示剂。

测定步骤：

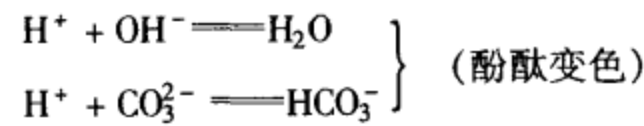
- ① 先加酚酞,当酚酞由红色→无色,HCl 的消耗量为 $P(\text{mL})$;
- ② 后加甲基橙,当甲基橙由橙黄→橙红,HCl 的消耗量为 $M(\text{mL})$;
- ③ 用 P 和 M 的数值判断碱度的组成,并计算相应的含量。

连续滴定法测定水中碱度的相关概念：

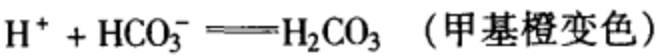
P :相当的碱度叫酚酞碱度。

T :直接在水样中加入甲基橙,用 HCl 滴定相应的碱度,叫甲基橙碱度,又叫总碱度。

连续滴定法发生的反应为



$$P = V(\text{OH}^-) + V\left(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}\right)$$



$$M = V\left(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}\right) + V(\text{HCO}_3^-)$$

水中的总碱度

$$T = V(\text{OH}^-) + V(\text{CO}_3^{2-}) + V(\text{HCO}_3^-) = P + M$$

五种组合的判据：

OH^-	$P > 0 \quad M = 0$ (酚酞红→无,加入甲基橙,即呈橙红)	$V(\text{OH}^-) = P$
$\text{OH}^-、\text{CO}_3^{2-}$	$P > M$	$V(\text{CO}_3^{2-}) = 2M$ $V(\text{OH}^-) = P - M$
CO_3^{2-}	$P = M$	$V(\text{CO}_3^{2-}) = P = M$
$\text{CO}_3^{2-}、\text{HCO}_3^-$	$P < M$	
HCO_3^-	$M > 0 \quad P = 0$ (加入酚酞,即无色,甲基橙橙→红)	$V(\text{HCO}_3^-) = M$

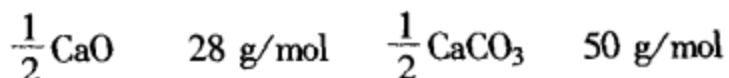
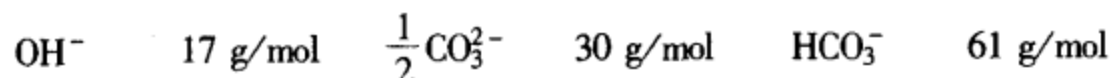
五、碱度计算

(1) 首先由 P 和 M 的数值判断碱度的组成。

(2) 确定碱度的表示方法。

在计算中根据以下单位进行计算: mg/L、mol/L 或 mmol/L、mg CaO/L 或 mg CaCO₃/L。

(3) 记住一些常用的摩尔质量:



(4) 写出碱度计算的正确表达式。

例 1: 当 $P > 0, M = 0$ 时

$$\text{OH}^- \text{ 碱度}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times P}{V(\text{水样})}$$

$$\text{OH}^- \text{ 碱度}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times P \times 10^3}{V(\text{水})}$$

$$\text{OH}^- \text{ 碱度}(\frac{1}{2} \text{CaO 计, mg/L}) = \frac{c(\text{HCl}) \times P \times 28 \times 10^3}{V(\text{水})}$$

当 P 和 M 为其他关系时, 用 $f(P, M)$ 代替上式中 P 即可。

例 2: 已知某酸 $K_a = 10^{-5}$, 求其共轭碱的 $\text{p}K_b$ 。

根据已知条件 $\text{p}K_a = 5$, 则

$$\text{p}K_b = 14 - 5 = 9$$

第三节 络合滴定知识点

一、配位反应及特征

常见的配位反应为



发生配位反应的前提是: 中心离子(金属离子), 能提供空的轨道; 配体, 能提供孤对电子的化合物。

配合物的基本概念:

配位键: 由一个原子提供一对电子对形成的键, 例: $:\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Ag}$ 。

配位原子: 提供孤对电子的原子。

配位数: 与中心离子配位的配位原子数目。中心离子和配体一定时, 络合比可以不一样, 即多级配合。

二、氨羧配位剂

特征:同时存在氨基和羧基。

最常见氨羧配合剂:EDTA 乙二胺四乙酸(盐),EDTA 可同时提供 6 个配位原子 2 个 N,4 个 O,EDTA 用 Y 表示。EDTA 呈现六元酸的特点,存在六级解离,七种型体。七种型体存在量的相对多少取决于溶液的 pH 值。常用乙二胺四乙酸二钠盐($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)来配制 EDTA 水溶液,因为 H_4Y 的溶解度小于 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 。

三、EDTA 配合物的特征

EDTA 配合物的特征:

(1) $\text{M} + \text{Y} \rightleftharpoons \text{MY}$,络合比为 1:1。

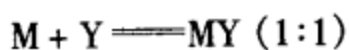
EDTA 可以同时提供 6 个配位原子,中心离子提供 6 个空轨道,所以配合比为 1:1。

空间因素:排列使原子与原子排斥最小,使配位原子从中心离子四面按最近形成笼状化合物,由 5 个五元环组成,将金属离子包夹在中间,形成螯合物。因此 EDTA 络合滴定也称螯合滴定(分析)。

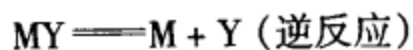
(2) EDTA 与无色金属离子生成无色配合物,与有色金属离子形成颜色加深的配合物。

四、EDTA 的络合平衡

1. 稳定常数



$$K_{\text{稳}} = \frac{c(\text{MY})}{c(\text{M})c(\text{Y})}$$



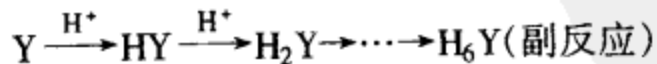
$$K_{\text{不稳}} = \frac{c(\text{M})c(\text{Y})}{c(\text{MY})}$$

$$K_{\text{不稳}} = \frac{1}{K_{\text{稳}}}$$

$$\lg K_{\text{稳}} = \text{p}K_{\text{不稳}}$$

稳定常数用途:用稳定常数大小判断一个配合物的稳定性,配合物越稳定,配合反应越易发生。

2. EDTA 的酸效应



EDTA 的酸效应消耗了参加主反应的配位剂,影响到主反应。

定义:由于 H^+ 的存在,使配位剂参加主反应能力下降的现象叫 EDTA 的

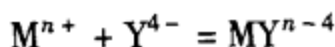
酸效应, 酸效应的大小用酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 表示, $\alpha_{Y(H)} = \frac{c(Y)_{\text{总}}}{c(Y^{4-})}$ 。其中, $c(Y)_{\text{总}}$ 为所有 EDTA 存在型体之和, $c(Y^{4-})$ 为有效浓度, 只有 Y^{4-} 能与金属离子络合。

当 $c(Y)_{\text{总}} \geq c(Y^{4-})$, 则有 $\alpha_{Y(H)} \geq 1, \lg \alpha_{Y(H)} \geq 0$ 。

若 pH 升高, α 降低, $c(Y^{4-})$ 增加; 反之 pH 降低, $\alpha_{Y(H)}$ 酸效应系数越大, 说明 H^+ 对 EDTA 的配位反应影响越大。

只有 $pH \geq 12$, 才有 $\lg \alpha_{Y(H)} = 0$; $pH < 12, \lg \alpha_{Y(H)} > 0$ (有副反应)。

3. 条件稳定常数 $K'_{\text{稳}}$ (描述客观实际的反应程度)



$$K_{\text{稳}} = \frac{c(MY^{n-4})}{c(M^{n+})c(Y^{4-})} = \frac{c(MY^{n-4})\alpha_{Y(H)}}{c(M^{n+})c(Y)_{\text{总}}}$$

$$K_{\text{稳}} = K'_{\text{稳}} \cdot \alpha_{Y(H)} \Rightarrow K'_{\text{稳}} = \frac{K_{\text{稳}}}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{c(MY^{n-4})}{c(M^{n+})c(Y)_{\text{总}}} \Rightarrow \lg K'_{\text{稳}} = \lg K_{\text{稳}} - \lg \alpha_{Y(H)}$$

若无副反应, $\alpha_{Y(H)} = 1$, 则 $K'_{\text{稳}} = K_{\text{稳}}$; 若有副反应, $\alpha_{Y(H)} > 1$, 则 $K'_{\text{稳}} < K_{\text{稳}}$ 。

条件稳定常数的用途:

- ① 判断配合物的稳定性;
- ② 判断配位反应的完全程度, 判定条件: $c_{\text{sp}} = 0.01 \text{ mol/L}, \lg K'_{\text{稳}} \geq 8$;
- ③ 由 $\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{\text{稳}} - 8$ 绘制酸效应曲线。

EDTA 酸效应系数可以判断某金属离子被准确滴定的最低 pH 值。

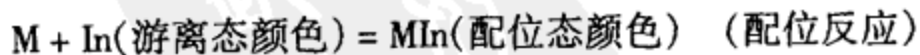
五、金属指示剂

1. 影响金属指示剂的主要因素

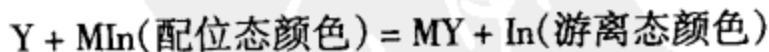
络合滴定曲线突跃范围; 金属离子 M 的初始浓度。

2. 金属指示剂 (有机配位剂)

(1) 金属指示剂的作用原理, 即



金属指示剂加入金属离子 M 溶液中显示生成的配合物的颜色, 加入 EDTA 后发生反应



要求有稳定值, 且 $\text{MY} > \text{MIn}$, K_{MY} 比 K_{MIn} 高 2 个数量级以上, 保证置换完成。

(2) 种类:

- ① 铬黑 T, EBT (pH = 10), 红 $\rightarrow$ 蓝;

② 钙指示剂, NN($\text{pH} \geq 12.5$), 红→蓝;

③ PAN($\text{pH} = 5 - 6$), 红→黄;

④ 二甲酚橙, XO($\text{pH} < 6.4$), 红→黄。

注意: 指示剂的使用与 pH 值有关。

(3) 封闭现象: 加入过量的 EDTA 也不能将 MIn 中的 In 置换出来的现象, 称为封闭现象。

解决办法: 加掩蔽剂。

原因: 配合物稳定常数 $\text{MY} < \text{MIn}$ 。

(4) 僵化现象: 由于生成的显色配合物为胶体或沉淀, 使终点延长或拖后的现象, 称为僵化现象。

解决办法: ① 加有机溶剂或加热; ② 慢滴, 振摇。

六、提高络合滴定的选择性

1. pH 值来控制

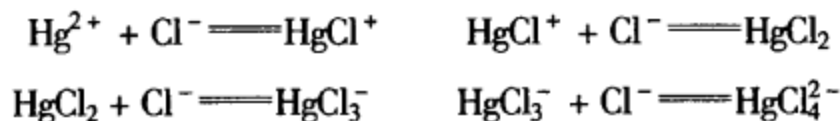
例: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 共存, 测 Fe^{3+} , 酸化到 $\text{pH} = 2$ 。

2. 掩蔽技术

(1) 络合掩蔽:

例: 测 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时, Al^{3+} 、 Fe^{2+} 干扰, 用 NH_4F 、三乙醇胺掩蔽。

络合掩蔽的其他应用: 测 COD 时, 用高汞离子掩蔽氯离子, 其反应式为



(2) 沉淀掩蔽:

例: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 共存时, 测 Ca^{2+} , 调节 $\text{pH} > 12.5$, 则



其他应用: 测高锰酸盐指数, 掩蔽 Cl^- , 用 Ag_2SO_4 , 即



(3) 氧化还原掩蔽: 变更干扰离子的价态。

例: $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}} \text{Fe}^{2+}$ 。

七、络合滴定的方式

1. 直接滴定法

直接滴定法是指直接用 EDTA 标准溶液来滴定 M^{n+} 。

要求: 配位反应快, 生成配合物稳定。

直接滴定法的应用:

(1) 标定 EDTA(非基准物质)溶液:

① 用 EDTA 与金属离子的计量关系(1:1)确定基本反应单元(Na_2Y)。

② 由摩尔质量计算出所需质量,称重。

③ 准确标定其浓度,用 Zn 粒(HCl 溶解)或 CaCO_3 标准溶液标定。基准溶液放在锥形瓶(加入金属指示剂),EDTA 的滴定剂放在酸式滴定管。

例:对于 Zn^{2+} , pH 值应在 5~6,选二甲酚橙作指示剂,终点颜色由红色变为亮黄色。

对于 CaCO_3 , pH 值应在 10,选 EBT 作指示剂,终点颜色由红色变为蓝色。

计算公式为

$$c(\text{EDTA}) = \frac{c(\text{Zn})^{2+} \cdot V(\text{Zn}^{2+})}{V(\text{EDTA})}。$$

(2) 硬度测定:

暂时硬度:由 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 或 CaCO_3 、 MgCO_3 形成的硬度,可加热煮沸去除。

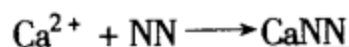
永久硬度:主要指 CaSO_4 、 MgSO_4 形成的硬度。

测总硬度:用碱性缓冲溶液 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 调 $\text{pH} = 10$,用 EBT 指示剂,EDTA 滴定,终点由红色变为蓝色。

其他常用缓冲溶液:中性缓冲溶液 $\text{NaHPO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$,酸性缓冲溶液邻苯二甲酸或 $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 。

$$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA})}{V(\text{水样})}$$

单独测 Ca^{2+} 硬度时,需要掩蔽 Mg^{2+} 。用 NaOH 调 $\text{pH} > 12.5$,用 NN 指示剂,EDTA 滴定,终点由红色变为蓝色,反应过程为



$$c(\text{Ca}^{2+})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA})}{V(\text{水样})}$$

$$c(\text{Mg}^{2+})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Ca}^{2+})$$

2. 返络合滴定

铝盐混凝剂中铝的质量分数测定是络合滴定在水质工程学中的应用。因为铝离子与 EDTA 生成络合物的反应速度慢,所以需要加入过量的 EDTA。在 $\text{pH} = 3.5$ 条件下加热,避免 Al 在高 pH 值时发生水解反应。反应完毕后冷却,调 $\text{pH} = 5 \sim 6$,加指示剂二甲酚橙,用 Zn^{2+} 返滴定 EDTA,终点由黄色变红色。

$$\text{计算: } \rho(\text{Al}^{3+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{[c(\text{EDTA})V(\text{EDTA}) - c(\text{Zn}^{2+})V(\text{Zn}^{2+})] \times 10^3 \times M(\text{Al})}{V(\text{水})}$$

$$w(\text{Al}^{3+})/\% = \frac{m(\text{Al}^{3+})}{m(\text{样})_{(\text{混凝剂质量})}} \times 100$$

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\% = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{样})} \times 100$$

第四节 沉淀滴定与重量分析知识点

一、沉淀平衡

1. 活度积常数

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = \alpha(\text{Ag}^+) \cdot \alpha(\text{Cl}^-) \quad \alpha(\text{Ag}^+) = \gamma(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Ag}^+)$$

当离子强度 $I < 0.1$ 时, 即稀溶液, 除 AgCl 沉淀之外没有其他电解质。

2. 离子活度系数

γ 值的大小反映溶液中离子含量高低对浓度的影响, 当 $\gamma \rightarrow 1$ 时, 即可用 c 代替 α 。

3. 溶度积常数

$$K_{\text{sp}} = c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{\gamma(\text{Ag}^+) \cdot \gamma(\text{Cl}^-)}$$

4. 条件溶度积常数

$$K'_{\text{sp}} = K_{\text{sp}} \cdot \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{A}}$$

其中, α 为 pH 值、络合剂等外界因素造成的副反应系数。

5. 溶解度 (S)

解离出的离子浓度, 即平衡时每升溶液中含有溶质的量 (mol)。

$$\text{例 1: } \text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad K_{\text{sp}} = c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) = S^2$$

$$S = c(\text{Ag}^+) \quad S = c(\text{Cl}^-) \quad 1:1 \text{ 型沉淀 } S = \sqrt{K_{\text{sp}}}$$

$$\text{例 2: } \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$$

$$K_{\text{sp}} = c(\text{Fe}^{3+})c(\text{OH}^-)^3 = S \cdot (3S)^3 = 27S^4$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{sp}}}{27}}$$

二、影响沉淀平衡的因素

(1) 同离子效应: 沉淀溶解平衡时, 向溶液中加入构晶离子, 使溶解度减

小的现象,其中构晶离子是指组成沉淀(晶体基本结构)的离子。

例 1: 设 $K_{sp} = 10^{-10}$, 不加 $c(\text{Cl}^-)$ 时, $S = \sqrt{K_{sp}} = 10^{-5}$, 则加 $c(\text{Cl}^-) = 0.1$ mol/L, $K_{sp} = S \cdot (0.1 + S) \approx 0.1S$, $S = 10^{-9}$, 沉淀溶解度大大减小。

例 2: 在 CaCO_3 溶液中加入 0.1 mol/L Na_2CO_3 , 其反应为 $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$, 已知 $K_{sp} = 3 \times 10^{-8}$, 则 $S_{\text{原}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \sqrt{K_{sp}(\text{CaCO}_3)} = 1.7 \times 10^{-4}$, 而加入 Na_2CO_3 后, 有

$$K_{sp}(\text{CaCO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = \\ c(\text{Ca}^{2+}) \cdot [0.1 + c(\text{CO}_3^{2-})] = S(0.1 + S)$$

S 远小于 0.1 可略, 即

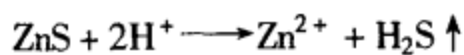
$$S/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{K_{sp}(\text{CaCO}_3)}{0.1} = 3 \times 10^{-7}$$

工程上常用此种方法转化硬水。

(2) 盐效应: 加入易溶强电解质使沉淀溶解度增大的现象。

(3) 酸效应: 是指溶液 pH 对沉淀溶解度的影响。用酸效应系数 α 描述酸效应。酸效应对强酸盐影响较小, 而使弱酸盐溶解度增大。

例: ZnS 沉淀遇到酸溶解, 生成 H_2S 气体, 反应式为



(4) 络合效应: 能与构晶离子形成络合物的络合剂使沉淀溶解度增大的现象。

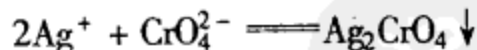
例: $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 。

三、分步沉淀

分步沉淀反应过程及实验现象:



($K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 实验现象: 量少时为白色浑浊)



($K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$ 实验现象: 一点砖红色出现)

当两种阴离子在水中, 用 Ag^+ 去除沉淀, 假定 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.1$ mol/L, Cl^- 形成 AgCl 沉淀所需 Ag^+ 浓度为

$$\frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-9}$$

当数值小于 Ag_2CrO_4 所需 Ag^+ 的量, 则

$$c(\text{Ag}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \sqrt{\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = 3.3 \times 10^{-6}$$

$$\text{此时 } c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{3.3 \times 10^{-6}} = 5.4 \times 10^{-5}。$$

沉淀平衡时剩余离子浓度与初始浓度相差 3 个数量级以上为沉淀完全, AgCl 沉淀先出现, 且 Cl^- 沉淀完全, 最后才出现 Ag_2CrO_4 沉淀。

分步沉淀: 利用溶度积 K_{sp} 大小不同进行先后沉淀的作用。可用于水中离子的连续测定, 如水中 Cl^- 和 I^- , 但 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 不可以分开。

四、莫尔法测定水中 Cl^-

1. 原理

以 AgNO_3 作滴定剂, 用 K_2CrO_4 作指示剂的银量法称为莫尔法, 采用分步沉淀方法。

2. 测定步骤

(1) 取一定量水样加入少许 K_2CrO_4 作为指示剂, 用 AgNO_3 滴定, 滴定至砖红色出现, 记下消耗 AgNO_3 的体积 (V_1);

(2) 取同体积空白水样(不含 Cl^-), 加入少许 CaCO_3 作为陪衬, 并加入少许 K_2CrO_4 作指示剂, 用 AgNO_3 滴定, 滴定至砖红色记下消耗 AgNO_3 的体积 (V_0);

用基准 NaCl 配制标准溶液, 标定 AgNO_3 溶液的浓度。

3. 注意

(1) 不含 Cl^- 的空白水样中加入少许 CaCO_3 作为陪衬, 使两者在终点时由白色沉淀变为砖红色沉淀, 以减小终点颜色差异, 使终点的一致性增强。

(2) pH 值对 Cl^- 测定的影响: 当 $\text{pH} < 6.5$ 时, $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 指示剂量减少, 需多加 Ag^+ 才能形成沉淀, 测定结果偏高; 当 $\text{pH} > 10$, $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{AgOH} \downarrow$, 滴定剂参与副反应, Ag^+ 量减少, 可能达不到终点; 若 $\text{pH} = 7.2 \sim 10$ 时, NH_4^+ 转化为 NH_3 , $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, AgCl 溶解度增大, 结果偏高。所以有 NH_4^+ 存在时, 最佳 pH 值范围为 $6.5 \sim 7.2$; NH_4^+ 较低时, 不必严格限定 pH 值, pH 为 $6.5 \sim 10$ 条件下, 可以测 Cl^- 的浓度。

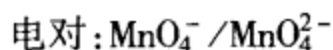
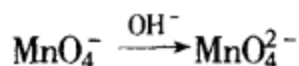
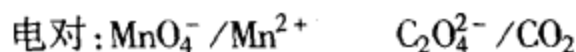
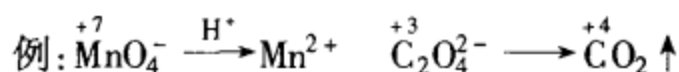
4. 计算

$$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{AgNO}_3)(V_1 - V_0) \times 35.5 \times 10^3}{V(\text{水})}$$

第五节 氧化还原滴定法知识点

一、氧化还原反应的特点

(1) 有电子得失(转移), 价态发生变化, 且数目不固定。



(2) 复杂反应,由基元反应组成,分步进行。

基元反应:粒子一次碰撞而形成的反应(具有简单级数的反应,即零级、一级和二级)。

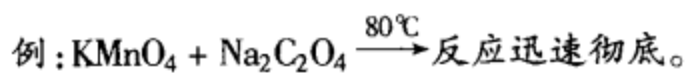
(3) 反应条件苛刻。

(4) 反应速度慢,必须克服反应势能(活化能)才能反应。

二、提高氧化还原速度的措施

(1) 增加反应物浓度(增加碰撞的几率)。

(2) 提高反应温度(增加活化分子的数量)。



(3) 加入催化剂(参加反应,改变反应历程,减小活化能,但成分不变),加速(化学反应)或减速(如工业,核反应堆中)。

例 1: KMnO_4 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应时,加入 Mn^{2+} 作催化剂,可以加快反应进程。

例 2:测 COD 时,加 Ag_2SO_4 作催化剂,可以促进 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化有机物的速度。

三、氧化还原反应在水处理工程中的应用

1. 氧化技术(Advanced Oxidation Process)

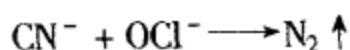
(1) 臭氧氧化: O_3 具有强氧化能力,可以使水中的有机物被氧化。

例:臭氧活性炭技术利用 O_3 的氧化能力和活性炭吸附能力,进行饮用水深度净化。

(2) KMnO_4 、 K_2FeO_4 (高铁酸钾)氧化有机物、去除藻类。

(3) ClO_2/Cl_2 可以进行氧化、消毒。

例:破氰反应



(4) 芬顿(Fenton)体系:利用 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \cdot\text{OH}$ (羟基自由基),强氧化剂,可去除有机物。

2. 还原技术

例: 去除重金属, $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Hg} \downarrow + 2\text{H}^+$ 。

四、氧化还原平衡

1. 能斯特(Nerst)方程

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{氧}}}{c_{\text{还}}}$$

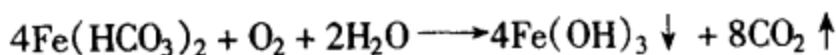
2. 标准电极电势(位)($\varphi^{\ominus}$)

在 25℃, 当 $c_{\text{氧}} = c_{\text{还}} = 1 \text{ mol/L}$ 时, 若有气体参加反应, 其气体分压 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 时的电极电势值。

$\varphi^{\ominus}$ 用途: ① 判断氧化或还原剂的强弱: 对一个电对来讲, $\varphi^{\ominus}$ 为正且越大, 氧化态的氧化能力越强, 还原态的还原能力越弱; $\varphi^{\ominus}$ 为负时, $\varphi^{\ominus}$ 越小, 还原态的还原能力越强。② 判断反应方向: 电极电势大的氧化态物质可以氧化电极电势小的还原态物质。

3. 条件电极电势 φ' (反应条件改变或不可逆)

例: 曝气法除铁反应



$\varphi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40 \text{ V} < \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ (理论上不能反应), 由于生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, $c(\text{Fe}^{3+}) \neq 1 \text{ mol/L}$, 不能用 $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 处理此问题, 实际 $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}) = -1.50 \text{ V}$ 。

由于 $\varphi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{OH}^-) > \varphi^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})$, 所以曝气法除铁工程可行。

五、氧化还原反应完全程度

1. 反应方向的判断

对于 $n_1 = n_2$ 时 (氧化剂电子转移数 = 还原剂电子转移数), 当满足:

① $\varphi_1^{\ominus} - \varphi_2^{\ominus} \geq 0.4 \text{ V}$, ② $\ln k \geq 6$, 则反应完全, 达到 99.9%。

2. 计量点时电势

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1 \varphi_1^{\ominus} + n_2 \varphi_2^{\ominus}}{n_1 + n_2}$$

当 $n_1 = n_2$ 时, $\varphi_{\text{sp}} = \frac{\varphi_1^{\ominus} + \varphi_2^{\ominus}}{2}$ (在突跃范围中心); 当 $n_1 \neq n_2$ 时, φ_{sp} 靠近 n 大的一方。

六、氧化还原指示剂

1. 自身指示剂

反应物本身氧化态和还原态有明显的差别。

例: $\text{KMnO}_4, \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ (红色/无色)。

终点: KMnO_4 滴定水样中出现淡粉色, 0.5 min 中内不褪色。

2. 专用指示剂

指示剂与滴定体系某一反应物结合产生特殊色。

例: 质量分数为 0.5% 的淀粉: 0.5 g 淀粉溶于 100 mL 沸水中, 专门用于碘量法。

当 I_2 遇到淀粉时生成蓝色络合物, 加还原剂滴定, I_2 被还原, 终点时蓝色消失。

注意: 指示剂加入时刻, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定水样至淡黄色, 再加淀粉呈蓝色, 继续加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 至蓝色消失。否则, 若 I_2 浓度高, 加入淀粉与大量的 I_2 形成络合物, 使置换还原更困难。

3. 氧化还原指示剂

利用氧化态和还原态颜色不同, 来指示终点。

选择依据: 指示剂变色电势靠近计量点。

例: 试亚铁灵 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ (红色) $\longrightarrow$ $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ (蓝色)

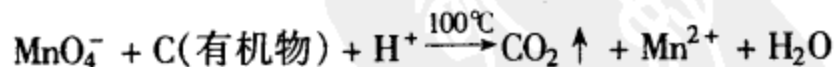
七、高锰酸盐指数

1. 高锰酸盐指数

用 KMnO_4 作氧化剂氧化水中有机物所消耗的溶解氧量, 用 mgO_2/L 表示。

2. 测定方法及相应反应

酸性条件下, 水样加入过量已标定的 KMnO_4 水溶液 (c_1, V_1), 沸水浴反应 30 min; 取下, 趁热加入过量 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (c_2, V_2), 与剩余的 KMnO_4 反应, 紫红色消失; 用 KMnO_4 滴定至淡粉色在 0.5 min 不消失 (c_1, V'_1)。



(实验现象: 有机物多, 紫色变淡; 有机物少, 紫色变化不大)



3. 计算公式

$$\text{高锰酸盐指数}/(\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{[c_1(V_1 + V'_1) - c_2 V_2] \times 8 \times 1000}{V(\text{水})}$$

4. 注意

(1) 消除 $c(\text{Cl}^-)$ 的干扰, 加入 Ag_2SO_4 , 沉淀掩蔽。

(2) 加快反应速度措施: ① 增加反应物浓度—— KMnO_4 过量; ② 升高温度—— 100°C 反应, 80°C 滴定; ③ 滴定时加催化剂 Mn^{2+} 。

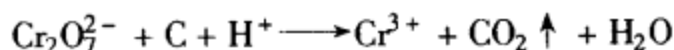
八、化学需氧量(COD)

1. 化学需氧量(COD)

在一定条件下水中能被重铬酸钾氧化的有机物的量, 用 $\text{mg O}_2/\text{L}$ 表示。

2. 测定方法及相应反应

水样加重铬酸钾、浓硫酸和硫酸银, 加热回流 2 h; 加试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵回滴出现红色终点。分别做实际水样和空白水样实验, 记下消耗硫酸亚铁铵的体积 V_1 和 V_0 值。其反应为



3. 计算公式

$$\text{COD}/(\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 8 \times 1\,000}{V(\text{水})}$$

4. 注意

(1) Ag_2SO_4 作催化剂。

(2) 消除 Cl^- 的干扰, 加 HgSO_4 配位掩蔽 ($\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+ \cdots$)。系统中虽有 Ag_2SO_4 , 由于配位反应平衡系数较大, Cl^- 不生成 AgCl 沉淀, 而形成稳定的配合物。

(3) 虽然 $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) < \varphi(\text{MnO}_4^-)$, 实际上 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化性 $>$ MnO_4^- 氧化性, 原因是 MnO_4^- 在发生还原反应经历的中间价态比 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 多, 减弱了 MnO_4^- 的氧化性。

(4) 应重视空白实验。

九、甲醇的测定: 重铬酸钾法

1. 测定方法及相应反应

含甲醇废水, 加入重铬酸钾 (c_1, V_1)、浓硫酸, 反应完成后, 加试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵回滴出现红色终点, 记录消耗硫酸亚铁铵的量浓度和体积 (c_2, V_2)。

2. 计算公式

$$\rho(\text{甲醇})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 1\,000 \times M(\text{甲醇})}{V(\text{水})}$$

十、碘量法

碘量法经常用于测定氧化性物质(如 Cl_2 、 ClO_2 、 O_3 、 H_2O_2)以及水质指标余氯、溶解氧和 BOD 等。

1. 基本原理

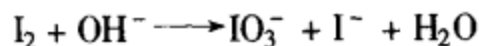
利用 $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$, $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.08\text{ V}$ 电极电势居中,可做氧化剂和还原剂的特点。

在酸性条件下,水样中氧化性物质与 KI 作用,定量释放出 I_2 ,以淀粉为指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至蓝色消失,由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消耗量求出水中氧化性物质的量。其反应为



2. 注意

(1) 歧化反应:当 $\text{pH} > 9$ 时, I_2 会发生如下反应,即



(2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为非基准物质,配制后标定,经常会出现下述情况:

- ① 光照:有单质 S 析出;
- ② 碱性: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$;
- ③ 强酸性: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow$ 。

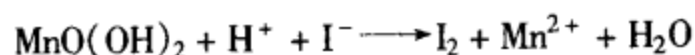
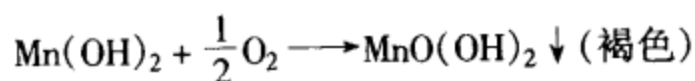
碘量法最佳 pH 值范围:中性或弱酸性, $\text{pH} = 4 \sim 8.5$ 。

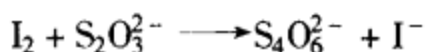
3. 应用

(1) 余氯的测定:取水样,用 $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 缓冲液调节 $\text{pH} = 4$,加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 至淡黄色,再加 1~2 滴质量分数为 0.5% 的淀粉指示剂继续加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 至蓝色消失。

$$\rho(\text{余氯})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 35.5 \times 1\,000}{V(\text{水})}$$

(2) DO 的测定:将水中溶解氧用锰固氧技术固定,酸溶解析出 I_2 后,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。其反应为





$$\rho(\text{DO})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c_1 \times V_1 \times 8 \times 1\,000}{V(\text{水})}$$

(3) O_3 的测定:测 O_3 消毒水样残余 O_3 量(mg/L)或 O_3 发生器每小时产生 O_3 量:KI 配成吸收溶液, $\text{O}_3 + \text{KI} \longrightarrow \text{I}_2$, 气体通入 2 min, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。

$$\text{O}_3 \text{ 发生量}/(\text{g} \cdot \text{h}^{-1}) = c_1 \times V_1 \times 16 \times 60/2$$

(4) BOD 的测定: BOD(生物化学需氧量):在一定时间及温度下,微生物分解水中有机物发生生物化学反应中所消耗的溶解氧量,单位为 $\text{mg O}_2/\text{L}$ 。

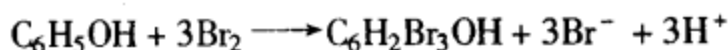
通常测定 BOD_5^{20} , 即 20°C 培养 5 d。当 $\text{BOD}_5^{20}/\text{COD} > 0.45$, 污水可生化性高。

方法:①直接测定法: $\text{BOD}_5 = \text{DO}_5 - \text{DO}_0$; ②稀释倍数法。

十一、溴酸钾法

1. 基本原理

在酸性条件下,水样中加入过量的 $\text{KBr} + \text{KBrO}_3(\text{Br}_2)$, 与水中还原性物质作用,加过量 KI 还原剩余的 Br_2 , 等量释放出 I_2 , 以淀粉为指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至蓝色消失(c, V_1)。做空白实验,记录 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消耗(c, V_0)。由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消耗量之差求出水中苯酚的量。其反应为



2. 计算

$$\rho(\text{苯酚})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(V_0 - V_1) \times 1\,000 \times M(\text{苯酚})}{V(\text{水})}$$

以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作基本单元,苯酚基本单元为 $1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $M = 15.68$ 。

第六节 吸收光谱知识点

基于物质对光的选择性吸收建立的分析方法,称为吸光光度法或分光光度法。

一、吸收光谱的产生

当以一定范围波长的光连续照射分子或原子时,就有一个或几个一定波长的光波被吸收,由于光的互补性,透过的光谱中不出现这些波长的光,称为

吸收光谱。

二、可见光与紫外光

分子的能级具有量子化特征,是非连续的,只能吸收 n 个能级之差的能量。光的能量取决于波长。

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

当分子吸收适宜的光子之后,产生电子能级的跃迁而形成的光谱称为电子光谱,其光谱位于可见光区(400 ~ 800 nm)和紫外光区(200 ~ 400 nm)。

三、吸收光谱的定量方法

由于溶液对光的选择性吸收,使透射光 I_t 发生变化。

溶液对单色光的吸收符合朗伯 - 比尔定律: $A = \epsilon cL$ 。

摩尔吸收系数 ϵ 的物理意义:当光所通过的距离为 1 cm,被测溶液浓度为 1 mol/L 时,所对应的吸光度值 A 为 ϵ ,单位为 $L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

ϵ 的大小反映了物质对光的敏感强度, ϵ 值越大,说明物质对光的吸收程度越好,敏感度越强,用吸收光谱法测定该物质的灵敏度越高。

四、吸收光谱的基本术语

(1) 特征吸收曲线:以 A 对 λ 作图,得到有峰谷的平滑吸收光谱曲线叫做特征吸收曲线,可作为定性的依据。

(2) 最大吸收波长 $\lambda_{\max}$:特征吸收曲线上最大吸收峰所对应的波长,在这个 $\lambda_{\max}$ 下,物质吸收灵敏度最高,通常选作为工作波长。

(3) 末端吸收:出现在短波区,紫外区末端吸收增强,未成峰形。

(4) 生色基团:能产生吸收峰的原子或原子团。

(5) 助色基团:本身不能产生吸收,对周围的生色基团发生作用,使生色基团产生吸收。

(6) 红移:由于结构微小改变测定结果改变,吸收峰向长波长方向移动。

(7) 紫移:由于结构微小改变测定结果改变,吸收率向短波长方向移动。

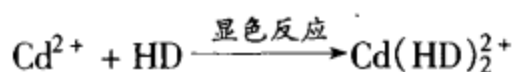
五、吸收光谱分析的一般步骤

1. 确定最佳显色体系

样品通常无色,要进行显色反应。

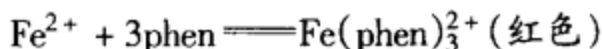
例 1: Cd^{2+} 的测定。

Cd^{2+} 本身不能产生吸收光谱,需进行显色反应



例 2: Fe^{2+} 的测定。

显色反应



2. 绘制特征吸收曲线, 找出最大的吸收波长 $\lambda_{\max}$

$\lambda_{\max}$ 只与溶液性质有关, 与物质的量浓度 c 无关, 定量分析时, 在波长 $\lambda_{\max}$ 下进行测定。

3. 绘制标准曲线

绘制方法: 配制系列标准溶液, 在 $\lambda_{\max}$ 下测定得到一组 (A_i, c_i) , 在平面直角坐标系上作图, 得到一条 $A_i - c_i$ 直线。

注意取值范围, 标准溶液的吸光度 A 应在 $0.04 \sim 0.8$ 。

实际在高浓度时, A 与 c 不是直线(偏离)。

4. 未知水样的测定

测未知水样的 $A_{\text{未}}$, 在该标准曲线上找出相应的 $c_{\text{未}}$ 。

六、比色法与分光光度法

1. 比色分析

比较溶液颜色的深浅确定物质含量的方法。

(1) 目视比色法: 如色度测定。

(2) 光电比色法: 初步具有分光系统。

2. 分光光度分析

特点: 光源——用棱镜或光栅将复合光变为单色光;

监测系统——光电倍增管, 将光信号转化为电信号。

分类: 可见分光光度计, 紫外可见分光光度计。

构成: ① 光源: 紫外测定用氢弧灯、氘灯 ($200 \sim 400 \text{ nm}$); 可见光测定用钨灯 ($400 \sim 800 \text{ nm}$)。② 分光系统: 狭缝 + 棱镜(或光栅)。③ 吸收系统: 样品架 + 样品池(吸收池, 比色皿)。通常将样品池中的第一个位置作为参比池, 放参比液, 用来调零。④ 检测记录系统: 光电(倍增)管, 数字或指针表盘显示相应的 A 值。

七、721 或 752 分光光度计的使用

(1) 打开光源, 电源指示灯亮, 预热 10 min 。

(2) 用波长旋钮调 $\lambda_{\max}$ 。

(3) 打开样品池暗箱盖,断开光路,调至 100%,吸光度 $A = \infty$,透光率 $T = 0$ 。

(4) 选择合适的参比液(如蒸馏水),合上暗箱盖,将参比池置于光路中,调零, $T = 100\%$, $A = 0$ 。

(5) 重复(3)和(4)至少两遍。

八、分光光度法应用

1. Fe^{2+} 的测定

(1) 配制系列标准溶液,显色反应: $\text{Fe}^{2+} + 3\text{phen} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 。

(2) 绘制特征吸收曲线,找出最大的吸收波长 $\lambda_{\max}$ (每次变化波长,需重新调整零点)。

(3) 绘制标准曲线。

(4) 未知水样显色反应,测未知水样的 $A_{\text{未}}$,在该标准曲线上找出相应的 $c_{\text{未}}$ 。

2. 总铁的测定

在水样中加 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (盐酸羟胺)或抗坏血酸还原 Fe^{3+} , $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$,重复 Fe^{2+} 的测定步骤。

第七节 电化学分析知识点

一、直接电势分析

1. 电化学分析的专用电极

指示电极——电极电势随待测物质含量变化而变化。

参比电极——电极电势在测定过程中不变。

2. 指示电极的种类

(1) 金属电极:

① M/M^{n+} (金属/金属离子电极)。

例: Cu/Cu^{2+} 的电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$; 电极电势为

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg \alpha_{\text{Cu}^{2+}}$$

② 金属/金属难溶盐电极。

例: Ag/AgCl 的电极反应为 $\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$; 电极电势与 Cl^- 浓度有关。

③ 均相氧化还原电极(惰性金属)。

例: $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ 的电极反应为 $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 。

④ 气体电极。

例: Pt/H^+ , 为 H_2 电极; 定义 $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ 。

(2) 膜电极——离子选择电极:

例: 测 pH 值时用玻璃电极, 其他体系应选择不同的指示电极。

3. 参比电极

例: 饱和甘汞电极 ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$), 电极电势为

$$\varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = \varphi^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \frac{0.059}{2} \lg \alpha_{\text{Cl}^-}$$

其中氯离子溶液用 KCl 配制, 饱和 KCl 溶液在一定条件下电极电势是一个定值。

4. 复合电极

复合电极 = 指示电极 + 参比电极

二、电势滴定

电势滴定终点判断方式: 电极电势突跃。

电势滴定的用途:

- ① 无合适指示剂。
- ② 有色, 浑浊, 有胶体物, 覆盖指示剂产生的颜色。
- ③ 混合离子连续滴定。

例: Cl^- 、 Br^- 和 I^- 不可用分步沉淀滴定, 可使用电势滴定连续测定(分步沉淀的前提, 当第二种离子沉淀时, 前一种离子必须沉淀完全)。

- ④ 非水滴定(滴定体系不含水, 但绝大多数指示剂都是水溶液)。

三、pH 值的测定原理和方法

pH 值测定是一种直接电势分析, 用玻璃电极作指示电极、饱和甘汞电极为参比电极组成的工作电池。

1. 玻璃电极—— H^+ 专属性离子选择电极

电极浸泡后形成水合硅胶层: $\text{NaGl} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{HGl}$ 。

电极电势: $\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{内参化}} + \varphi_{\text{接界}} + \varphi_{\text{极化}} + \varphi_{\text{不对称}} + \varphi_{\text{膜}}$ 。

其中, $\varphi_{\text{膜}} = 0.059 \lg \alpha_{\text{H}^+}$, 其他值为常数。

使用玻璃电极时应注意: ① 浸泡 24 h 形成水合硅胶层; ② 通过缓冲溶液进行校正。

2. pH 的测定原理

电池: $(-)\text{玻璃电极} \parallel \text{饱和甘汞电极}(+)$

$$\varphi_{\text{池}} = K - \varphi_{\text{膜}}$$

$$\varphi_{\text{池}} = K - 0.059 \lg \alpha_{\text{H}^+} \quad \text{定义: } \text{pH} = -0.059 \lg \alpha_{\text{H}^+}$$

$$\varphi_{\text{池}} = K + 0.059 \text{ pH}$$

所以
$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{池}} - K}{0.059}$$

由于 K 值很难测量和计算,实际应用时,以 pH 值已确定的标准溶液为基准计算,其计算式为

$$\varphi_{\text{池,样}} = K + 0.059 \text{ pH}_{\text{样}} \quad \varphi_{\text{池,标}} = K + 0.059 \text{ pH}_{\text{标}}$$

经整理得

$$\text{pH}_{\text{样}} = \text{pH}_{\text{标}} + \frac{\varphi_{\text{池,样}} - \varphi_{\text{池,标}}}{0.059}$$

3. pH 计的使用

在使用 pH 计前(超过 24 h)每次都应标定,标定用标准缓冲溶液:邻苯二甲酸氢钾, $\text{pH} = 4.0$; 混合磷酸盐, $\text{pH} = 6.86$; 四硼酸钠, $\text{pH} = 9.18$ 。

两点定位法:① 第一点定位:用 $\text{pH} = 6.86$ 缓冲溶液,调 pH 计为 6.86。
② 第二点定位:水样 $\text{pH} < 7$, 用 $\text{pH} = 4.0$ 定一点; $\text{pH} > 7$, 用 $\text{pH} = 9.18$ 重新定一点。

第八节 色谱法与原子吸收光谱法知识点

一、色谱的用途

色谱法是指将混在一起的有机物进行分离的技术。

分离技术是指将混合的有机物在一定条件下分离成单一的有机化合物的手段。

二、色谱的组成

固定相:分离的过程中,这一相始终不动,用于吸附或溶解有机物。主要类型有:液体固定相(高沸点的有机溶剂),用于溶解有机物,如角鲨烷;固体固定相,用于吸附有机物,如硅胶。

流动相:携带有机或无机气体进入固定相的载体。主要类型有:气体流动相(惰性气体 N_2 、 Ar 、 He),又称为载气;液体流动相,水或有机溶剂。

三、色谱的分类

色谱的分类有两种方式,即

按流动相分 $\begin{cases} \text{气相色谱法 (GC)} \\ \text{液相色谱法 (LC)} (\text{离子色谱是其中一种}) \end{cases}$

按动力学原理分类 $\begin{cases} \text{迎头} \\ \text{顶空} \\ \text{柱上} \end{cases}$

四、气相色谱的基本结构

进样系统(气化室、进样室) + 分离系统 + 检测器。

五、基本术语

(1) 色谱图: 即色谱流出曲线。将检测电流信号对混合物分离时间(min)作图得到的曲线。

(2) 基线: 只有纯流动相通过检测器时得到的信号 - 时间曲线, 理论上是一条水平直线, 操作条件变化时会产生基线漂移或起伏。

(3) 死时间 t_0 : 从进样开始到空气峰最大值所经历的时间。

死体积 V_0 : 从进样开始到空气峰最大值载气通过的体积。

(4) 保留时间 t_R : 从进样开始到样品峰最高时所经历的时间。

保留体积 V_R : 从进样开始到样品峰最高时所流过的载气体积。

(5) 校正保留时间 t'_R : 从空气峰的最大值到样品峰最高时的时间 $t'_R = t_R - t_0$ 。

校正保留体积 V'_R : 从空气峰的最大值到样品峰最高时流过的载气体积 $V'_R = V_R - V_0$ 。

(6) 相对保留值: $r_{1,2} = \frac{t'_{R1}}{t'_{R2}} = \frac{V'_{R1}}{V'_{R2}}$ 。

(7) 峰高 h : 从样品峰的顶点到基线的垂直距离。

半峰宽 $W_{1/2}$: 样品峰峰高一半处的峰宽度。

基线宽度 W_b : 即峰宽, 样品峰两侧拐点作切线与基线相交部分的宽度。

六、分离原理

当载气携带样品进入色谱柱, 由于物质结构的不同, 导致吸附或溶解能力不同; 吸附或溶解能力大的物质在柱中停留时间长; 吸附能力弱或溶解能力小的物质在柱中停留时间短, 先行流出色谱柱。

七、检测器

检测器的作用: 将组分浓度或含量转化成电信号。

1. 热导池检测器(TCD)

用途:测烃、永久气体,如 CO_2 、 H_2 、 CH_4 。

原理:热导池检测器是根据物质导热系数不同,利用惠斯登电桥制成的仪器,当物质进入测量室,其对热敏阻值的影响不同,其阻值大小不同,电信号也不同。

2. 氢焰离子化检测器(FID)

用途:测易燃有机化合物。

原理:氢气在空气中燃烧,有机物进入火焰中,电离出带正电的离子,进入偏转磁场,离子的偏转轨迹不同,离子流强度不同。

3. 电子捕获检测器(ECD)

用途:测带有电负性大的原子的有机卤化物。

原理:放射性源 Ni^{63} 载气电离发射电子形成基流,当电负性大的元素进入后,可以捕捉基流中的电子,使基流下降。

4. 火焰光度检测器(FPD)

用途:含硫、磷元素化合物的分析,又称硫磷检测器。

原理:根据硫磷燃烧产生特征光不同来测定物质。

八、色谱柱

1. 柱型

色谱柱的柱型有毛细柱和填充柱。

填充柱:可反复使用,可更换固定相。其材料为可承受一定的温度的玻璃、聚氯乙烯、不锈钢,形状有 U 形、螺旋形;填充柱按固定相可分为非极性柱、弱极性柱、中等极性柱、强极性柱。

2. 填充柱的制备

(1) 填充柱的清洗。

(2) 固体固定相:用负压抽吸法填充。

(3) 液体固定相:要进行涂渍(固定)后再填充。

(4) 老化:用不含任何样品的载气进行吹扫。

老化温度:老化时色谱柱的温度低于固定相的使用温度、高于分析时的柱温。

老化时间:4 ~ 8 h。

老化目的:① 赶走残存的溶剂;② 赶走在固定相制备过程中低沸点的杂质;③ 赶走相对分子质量低的聚合物;④ 老化过程是固定相的再分配过程。

老化时注意断开检测器。

3. 柱效能

用塔板理论来衡量,即

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}}$$

式中 $H_{\text{有效}}$ ——有效塔板高;

$n_{\text{有效}}$ ——有效理论塔板数。

分高度(R)即相邻两组分间的实际分离程度。用 R 值是否大于 1.5 来判断两峰是否完全分离,则

$$R = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{W_{b(2)} + W_{b(1)}}$$

R 与 $n_{\text{有效}}$ 的关系: $n_{\text{有效}} = 16R^2 \left(\frac{r_{1,2}}{r_{1,2} - 1} \right)^2$ 。

例: $r_{1,2} = 1.12$ 当 $H_{\text{有效}} = 0.1 \text{ cm}$ 时,且 $R \geq 1.5$,求柱长 $L = ?$

解: $n_{\text{有效}} = 16R^2 \left(\frac{1.12}{1.12 - 1} \right)^2 \geq 16 \times 1.5 \left(\frac{1.12}{1.12 - 1} \right)^2 = 3136$

$$L/\text{m} = H_{\text{有效}} \times n_{\text{有效}} = 0.1 \times 3136 \times 10^{-2} = 3.1$$

九、色谱的定性与定量

1. 选择色谱纯试剂为标样

化学试剂按纯度分类:色谱纯 > 优级纯 > 分析纯 > 化学纯 > 工业品。

2. 色谱条件

(1) 仪器型号。

(2) 选择色谱柱。

(3) 柱温:

恒温:在测定过程中温度不变。

程序升温:不同沸点的有机物利用程序升温分离,效果好。

(4) 检测器种类与温度:根据被检测的物质确定。

(5) 选择气化温度:使气化室的有机物气化。

(6) 载气:高纯 N_2 、空气(指明流速、流量)。

(7) 实验的其他各条件。

3. 定性

前提:相同的色谱条件, t_R 、 t'_R 、 V_R 、 V'_R 、 r_{12} 相同即可定性。

峰高增加法:若水样加入丙酮,峰高明显增加,则可知水中现有有机物是丙酮。

4. 定量方法

(1) 被测物质的量与峰面积或峰高成正比。

$$m_i = f_i \times A_i \quad m_i = f_{hi} \times h$$

(2) 标准曲线——外标法。

十、色质联用技术在水质分析中的应用

1. 色质联用技术的发展

由于标准样品的限制和色谱检测器的分辨能力,使得大量的混合有机物的分析受到制约,选择鉴定能力大且强的质谱(MS)与 GC 一道完成混合物的定性。

GC(分离能力) + 分子分离器(去除载气) + MS(鉴定能力)

2. 质谱的原理

质谱的操作是在高真空的状态下,真空度为 10^{-5} kPa,一般质谱设备包括如下设备:

(1) 离子室:电子轰击, $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{-e} \text{CH}_3\text{OH}^+$ (分子离子,失去一个电子,带正电);继续电子轰击,将部分分子、离子打碎,变成碎片。

(2) 质量分析器:测定碎片质量数;

(3) 离子检测器:测定碎片电荷数。

3. 质谱图

不连续(检测的是碎片)的质荷比棒状图。一般来说,最高峰是分子离子峰(可确定其相对分子质量),碎片最多的定为 1,其他碎片为相对于最多的百分比。

4. 计算机检索

计算机检索的条件是:要有化学结构知识;良好的英文能力;正确的检索策略以及专家系统。

GC/MS 首先输出的是总离子流图(TIC)。总离子流图中的每一个峰代表一种有机化合物,峰的个数和强度表示有机物的种类和含量。

5. 水样预处理

给水样品中有机物的含量低,需用固体吸附方式富集水中痕量有机物,把待分析的有机物提取出来,浓缩。操作步骤为:

(1) 选择 XAD-2 大孔吸附树脂(美国 Aldrich)。

(2) 树脂的纯化:使用索氏提取器,用甲醇、乙腈、丙酮等三种溶剂各淋洗 2 h,放在甲醇中与空气隔绝。

(3) 吸附柱装填树脂高度: 根据吸附柱口径和流速确定。

(4) 取样(注意, 在工艺中恰当位置): 取样量根据浓缩倍数进行确定, 常规取 50 L。

(5) 洗脱(用乙醚等): 将树脂上的有机物洗下来, 收集。

(6) 浓缩: 用 K-D 蒸发器, 氮气吹扫, 浓缩至 1 mL, 备注样用。

该浓缩方法可用于 GC/MS 分析或微生物学上的 AMES 致突变实验。

十一、原子吸收光谱法

1. 原子吸收(AAS)的原理

将无机离子高温离解成基态的自由原子, 吸收火焰热能或适当波长辐射能变为激发态, 很快回到基态并以光的形式释放出能量, 由基态到第一激发态的谱线称为共振吸收线。

每一种元素在高温作用下, 都可以发出一定波长的特征谱线。

例: 钠(发出黄色光)的波长 588.996 nm 和 589.593 nm 所代表的特征谱线。

2. 原子吸收法的特征

优点: 可以分析大部分的无机元素(主要指阳离子)。

缺点: 测定的无机元素必须选择使用与它结构性质完全相同同种元素所发出的射线。

3. 原子吸收分光光度计的组成

空心阴极灯 + 原子化器(心脏部件) + 单色器 + 检测系统

4. 定量方法

(1) 定量公式: 基于朗伯比尔定律。

分子光谱 $A = \epsilon cL$

原子光谱 $A = K \cdot N \cdot L = K \cdot c$

式中 L ——原子蒸气的厚度;

N ——基态自由原子的个数;

K ——比例常数;

c ——被测元素的浓度。

(2) 定量方法: 标准曲线法。

第三章 水分析化学相关习题及解答

第一节 《水分析化学》课后习题及解答

概论习题及解答

一、思考题

1. 水样为何要保存? 其保存技术的要点是什么?

答: 有些水样采集后需带回实验室进行分析测定, 水样取出后到实验室测定的这段时间, 不可避免地要发生一些化学、物理或生物变化, 为了减慢水样从水源取出后的不可避免的化学、物理或生物变化, 要对水样进行保存。

水样保存技术的要点: 加入保存试剂, 抑制氧化还原和生化反应; 控制 pH 值并采取冷藏冷冻等方法, 降低化学反应速度和细菌活性; 选择适当材料容器保存水样。

2. 简述分析方法的准确度、精密度及其它它们之间的关系, 实际分析中分析方法的准确度和精密度如何表示?

答: 精确度指测定结果与真实值接近的程度; 精密度指各次测定结果互相接近的程度。

精确度和精密度之间的关系为: 精确度是由系统误差和随机误差决定的, 而精密度是由随机误差决定的, 与系统误差无关。所以, 准确度高, 精密度一定高; 而精密度高, 准确度可能高也可能低。

实际分析中分析方法的准确性常用回收率表示, 即

$$\text{回收率} = \frac{\text{加标水样测定值} - \text{水样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

精密度有时用平行性、重复性和再现性表示, 用数理统计方法处理数据时, 常用相对标准偏差表示。

3. 物质的量浓度的含义是什么? 举例说明之。

答: 物质的量浓度是指单位体积溶液中所含有的物质的量, 单位为 mol/L 与 mmol/L。

例如: 体积为 $V_A(\text{L})$ 的溶液中所含 A 物质的量为 $n_A(\text{mol})$, 则该溶液物质的量浓度为

$$c_A = n_A / V_A$$

4. 什么是标准溶液和基准物质?

答: 已知准确浓度的溶液为标准溶液。

能用于直接配制或标定标准溶液的物质为基准物质。

5. 滴定分析中化学计量点与滴定终点有何区别?

答: 滴定分析中化学计量点是指标准溶液与被测定物质定量反应完全时的那一点, 而滴定终点是指滴定过程中, 指示剂正好发生颜色变化的那一点: 化学计量点是客观的, 滴定终点受操作过程的影响。由于操作误差, 滴定终点与化学计量点往往不一致。

二、习题

1. 常量滴定管的读数误差为 ± 0.1 mL, 如果要求滴定的相对误差分别小于 0.5% 和 0.05%, 问滴定时至少消耗标准溶液的量是多少毫升 (mL)? 这些结果说明了什么问题?

$$\text{解: } E = 0.01, RE = \frac{E}{X_T} \times 100\%, X_T = \frac{E}{RE}$$

$$\text{欲使 } RE < 0.5\%, \text{ 需 } X_T > \frac{0.01}{0.5\%} = 2 \text{ mL}$$

$$RE < 0.05\%, \text{ 需 } X_T > \frac{0.01}{0.05\%} = 20 \text{ mL}$$

即滴定时至少消耗标准溶液的量分别为 2 mL 和 20 mL。这些结果说明在绝对误差一定的情况下, 真值越大则相对误差越小。

2. 万分之一分析天平, 可准确称至 ± 0.0001 g, 如果分别称取试剂 30.0 mg 和 10.0 mg, 相对误差是多少? 滴定时消耗标准溶液的量至少多少毫升 (mL)?

$$\text{解: } RE = \frac{E}{X_T} \times 100\%$$

$$\text{称取 } 30.0 \text{ mg 时, } RE_1 = \frac{0.0001}{30.0 \times 10^{-3}} \times 100\% = 0.33\%$$

$$\text{称取 } 10.0 \text{ mg 时, } RE_2 = \frac{0.0001}{10.0 \times 10^{-3}} \times 100\% = 1\%$$

$$X_T = \frac{E}{RE}, RE_1 = 0.33\%, X_{T1} = \frac{0.01}{0.33\%} = 3.0 \text{ mL}$$

$$RE_2 = 1\%, X_{T2} = \frac{0.01}{1\%} = 1.0 \text{ mL}$$

即称取 30.0 mg 时, 相对误差为 0.33%, 要满足该误差要求, 滴定时消耗标准溶液的量至少为 3.0 mL, 称取 10.0 mg 时; 相对误差为 1%, 要满足该误差要求, 滴定时消耗标准溶液的量至少为 1.0 mL。

3. 求重铬酸钾标准溶液 ($1/6K_2Cr_2O_7 = 0.1000 \text{ mol/L}$) 以 $K_2Cr_2O_7$ 及其

Fe^{2+} 、 FeO 和 Fe_2O_3 表示的滴定度(g/mL)。

$$\text{解: } T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) = 0.1 \times 10^{-3} \times \frac{1}{6} \times 294.18 = 0.004$$

903

$$T(\text{Fe}^{2+}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) = 0.1 \times 10^{-3} \times 55.847 = 0.005\ 584\ 7$$

$$T(\text{FeO}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) = 0.1 \times 10^{-3} \times 71.846 = 0.007\ 184\ 6$$

$$T(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) = 0.1 \times 10^{-3} \times 159.69 = 0.015\ 969$$

4. 测定某废水中的 COD, 十次测定结果分别为 50.0, 49.2, 51.2, 48.9, 50.5, 49.7, 51.2, 48.8, 49.7 和 49.5 $\text{mg O}_2/\text{L}$, 问测定结果的相对平均偏差和相对标准偏差(以 C_V 表示)各多少?

$$\text{解: } d = x - \bar{x}, \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{10}, \bar{d}/\% = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100;$$

$$\text{计算得} \quad \bar{x} = 49.87, \bar{d} = 0.684$$

所以相对平均偏差

$$\bar{d}/\% = 1.37$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{10 - 1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} d_i^2}{9}} = 0.862$$

相对标准偏差

$$C_V/\% = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 = 1.73\%$$

5. 为标定硫酸亚铵 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液的准确浓度, 准确称 5.0 mL 重铬酸钾标准溶液($1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.250\ 0 \text{ mol/L}$), 用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定消耗 12.50 mL, 问该溶液的量浓度($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, \text{mol/L}$) 是多少?

$$\text{解: } c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\frac{1}{6} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]} = \frac{0.250\ 0 \times 5.0}{12.5} = 0.100\ 0$$

即 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 浓度为

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.100\ 0$$

6. 水中 Ca^{2+} 为 20.04 ppm, 令其相对密度为 1.0, 求其量浓度是多少(Ca^{2+} , mol/L , mmol/L 表示)?

解: Ca^{2+} 的量浓度

$$c(\text{Ca}^{2+})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{20.04}{m_A} = \frac{20.04\text{L}}{40.08} = 0.5$$

酸碱滴定法习题及解答

一、思考题

1. 水的酸度、碱度和 pH 值有什么联系和差别, 举例说明之。

答: 酸度、碱度和 pH 值都是水的酸碱性质的指标。水的酸度或碱度是表示水中酸碱物质的含量, 而水的 pH 值是表示水中酸或碱的强度。例如: 0.10 mol/L HCl 和 0.1 mol/L HAc 的酸度都是 100 mmol/L, 但它们的 pH 值却不同, HCl 为强酸, $\text{pH} = 1.0$ 而 HAc 为弱酸 $\text{pH} = 2.9$ 。

2. 强碱滴定弱酸的特点和准确滴定的最低要求是什么?

答: 强碱滴定弱酸的特点:

(1) 与强碱滴定强酸相比, 计量点附近突跃范围窄。

(2) 强碱滴定弱酸时, 如 NaOH - HAc, 由于滴定产物 Ac^- 与溶液中 HAc 形成了缓冲体系; 在计量点之前, 滴定曲线斜率的总变化趋势是大于 NaOH - HCl 滴定曲线。

(3) 酸的浓度一定时, 凡是弱酸的 K_a 越大, 滴定突跃范围越大; K_a 值一定时, 酸的浓度越大, 突跃范围越大。

强碱滴定弱酸的最低要求是: $c_{\text{sp}} \times K_a \geq 10^{-8}$ 或 $c_{\text{sp}} \times K_b \leq 10^{-8}$ 。

3. 酸碱滴定中, 满足不了准确滴定的条件时, 对弱酸(或弱碱)强化的办法有哪些?

答: 对弱酸强化的办法如下:

(1) 用有机络合剂强化弱酸。

(2) 用金属离子强化弱酸。

(3) 沉淀反应强化弱酸。

(4) 氧化还原反应强化弱酸。

4. 下列物质能否用酸碱滴定法直接滴定? 若能滴定, 选用什么指示剂?

(1) KH_2PO_4 (2) K_2HPO_4 (3) Na_3PO_4 (4) HAc (5) NaAc

答: (1) 能。选用百里酚酞作指示剂。

(2) 不能。

(3) 能。第一个计量点选用酚酞作指示剂; 第二个计量点选用甲基橙作指示剂。

(4) 能。可选用酚酞、酚红、间硝基酚、甲酚红和百里酚蓝等作指示剂。

(5) 不能。

5. 用 NaOH 溶液滴定下列各种多元酸时有几个 pH 突跃, 应选用何种指示剂?



答: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$; $K_{a1}/K_{a2} \approx 10^3 < 10^4$ 。又因为 K_{a1} 、 K_{a2} 均较大, 故不能分级滴定, 有一个 pH 突跃, 选甲基橙作指示剂。

H_2CO_3 : $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ $K_{a1}/K_{a2} > 10^4$, 可分级滴定; 但 K_{a2} 很小, 故只在滴定第一级离解的 H^+ 时有 pH 值突跃, 可选酚酞、酚红、间硝基酚、甲酚红作指示剂。

H_3PO_4 : $K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$, $K_{a1}/K_{a2} > 10^4$ $K_{a3}/K_{a2} > 10^4$ 均分级滴定, 但由于 K_{a3} 太小, 所以有两个 pH 突跃, 第一个突跃选甲基橙作指示剂; 第二个突跃选百里酚酞作指示剂。

H_2SO_4 : $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$ 只有一个 pH 突跃, 可选甲基红、酚酞、酚红和溴百里酚蓝作指示剂。

6. 水中碱度主要有哪些? 在水处理工程实践中, 碱度的测定有何意义? 简述碱度测定的基本原理。

答: 水中的碱度主要有 3 类, 一类是强碱, 如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 等; 一类是弱碱, 如 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 等; 另一类是强碱弱酸盐, 如 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 等。

碱度的测定在水处理工程实践中, 如饮用水、锅炉用水、农田灌溉用水和其他用水中, 应用很普遍。碱度又常作为混凝效果、水质稳定和管道腐蚀控制的依据, 以及废水好氧厌氧处理设备良好运行的条件等。

7. 什么是酸碱滴定的突跃范围? 影响酸碱滴定突跃范围的因素有哪些? 如何选择指示剂?

答: 酸碱滴定时, 在计量点前后, 滴定曲线中的突跃部分所包括的 pH 值范围称为滴定突跃范围。影响酸碱滴定突跃范围的因素有:

- (1) 滴定液和被滴定液浓度。
- (2) 滴定液和被滴定溶液的强度。

选择的指示剂的变色范围必须处于或部分处于计量点附近的 pH 值突跃范围内。

8. 选择酸碱指示剂的依据是什么? 化学计量点的 $\text{pH}(\text{pH}_{\text{sp}})$ 与选择酸碱指示剂有何关系?

答: 选择酸碱指示剂的依据是滴定的突跃范围。最理想的指示剂应恰好在计量点 pH_{sp} 时变化。实际上在突跃范围内变色的指示剂, 均可保证有足够的准确度。一般在满足滴定准确度要求的前提下, 其变色点越接近计量点越好。

9. 游离二氧化碳和浸蚀性二氧化碳有何不同? 测定它们的意义何在?

答: 水中的游离 CO_2 可与岩石中的碳酸盐建立下列平衡:

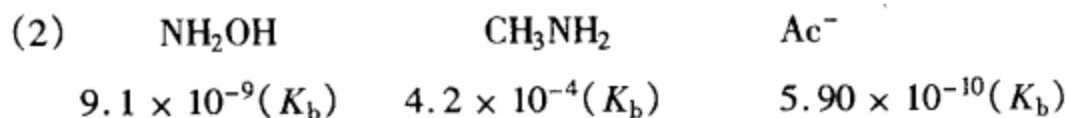
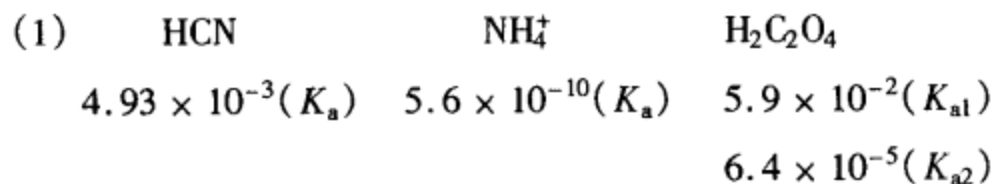


浸蚀性 CO_2 溶解碳酸盐, 产生重碳酸盐, 使平衡向右移动。浸蚀性 CO_2 是水中游离 CO_2 含量维持上述平衡所剩余的 CO_2 。

测定水中 CO_2 对于工业用水、农用灌溉用水、饮用水以及了解酸碱滴定过程中 CO_2 的影响都有实际意义。

二、习题

1. 已知下列各物质的 K_a 或 K_b , 比较它们的相对强弱, 计算它们的 K_b 或 K_a , 并写出它们共轭酸(或碱)的化学式。



$$\text{解: (1) } K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.93 \times 10^{-3}} = 2.02 \times 10^{-12} \quad \text{CN}^-$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.6 \times 10^{-10}} = 1.79 \times 10^{-5} \quad \text{NH}_3$$

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4: K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.4 \times 10^{-5}} = 1.56 \times 10^{-10} \quad \text{HC}_2\text{O}_4^-$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-2}} = 1.69 \times 10^{-13} \quad \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$$

$$(2) \text{NH}_2\text{OH}: K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{9.1 \times 10^{-9}} = 0.11 \times 10^{-6} \quad \text{NH}_3^+\text{OH}$$

$$\text{CH}_3\text{NH}_2: K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4.2 \times 10^{-4}} = 2.38 \times 10^{-11} \quad \text{CH}_3\text{NH}_3^+$$

$$\text{Ac}^-: K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.90 \times 10^{-10}} = 1.69 \times 10^{-5} \quad \text{HAc}$$

2. 某一弱酸型指示剂在 $\text{pH} = 4.5$ 的溶液中呈现蓝色, 在 $\text{pH} = 6.5$ 的溶液中呈现黄色, 该指示剂的离解常数 K_{HIn} 为多少?

解: 指示剂理论变色点为 5.5, 则

$$K_{\text{HIn}} = 10^{-5.5} = 3.2 \times 10^{-6}$$

3. 如一弱碱型指示剂的离解常数为 $K_{\text{HIn}} = 6.0 \times 10^{-9}$, 问该指示剂的变色范围应为多少?

解: $K_{\text{HIn}} = 6.0 \times 10^{-9} = 10^{-8.2}$; 指示剂的理论变色点为 8.2, 变色范围为 7.2 ~ 9.2。

4. 下列物质可否在水溶液中直接滴定

- (1) 0.10 mol/L HAc
 (2) 0.10 mol/L HCOOH
 (3) 0.10 mol/L CH₃NH₂
 (4) 0.10 mol/L HCl + 0.10 mol/L H₃BO₃

解: (1) HAc $K_a = 1.7 \times 10^{-5}$

$c_{sp}K_a > 10^{-8}$ 能直接滴定

(2) HCOOH $K_a = 1.7 \times 10^{-4}$

$c_{sp}K_a > 10^{-8}$ 能直接滴定

(3) CH₃NH₂ $K_b = 4.2 \times 10^{-4}$

$c_{sp}K_b > 10^{-8}$ 能直接滴定

(4) HBO₃ $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$

$c_{sp}K_a < 10^{-8}$ HCl 为强酸

所以, HBO₃ 不能在水溶液中直接滴定, 而 HCl 能。

5. 下列物质可否准确分级滴定

- (1) 0.100 0 mol/L H₂C₂O₄
 (2) 0.100 0 mol/L 联氨 H₂N - NH₂

解: (1) H₂C₂O₄: $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$, $c_{sp}K_a > 10^{-10}$, 而且 $K_{a1}/K_{a2} \approx 10^3 < 10^4$ 故不能准确分级滴定, 可按一元酸一次被滴定。

(2) 联氨 H₂NNH₂, $K_{b1} = 3.0 \times 10^{-8}$, $K_{b2} = 7.6 \times 10^{-15}$, $K_{b1}/K_{b2} = 3.9 \times 10^6 > 10^4$, 但是 $c_{sp}K_{b2} < 10^{-10}$, $c_{sp}K_{b1} > 10^{-10}$, 所以能分级滴定, 只在第一个计量点时有一个明显的突跃, 只有第一级碱式离解可被滴定。

6. 取某工业废水水样 10.0 mL, 以酚酞为指示剂, 用 0.050 0 mol/L HCl 溶液滴定至指示剂刚好褪色, 用去 25.00 mL, 再加甲基橙指示剂时不需滴入 HCl 溶液, 就已经呈现终点颜色, 问水样中有何种碱度? 其含量为多少 (分别以 CaO mg/L、CaCO₃ mg/L、mol/L 和 mg/L 表示)?

解: $P = 25$ mL, $P > 0$, $M = 0$ 所以水样中只有 OH⁻ 碱度。

$$\rho(\text{OH}^-, \text{CaO}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times P \times 28.04 \times 1000}{100} = \frac{0.0500 \times 25.00 \times 28.04 \times 1000}{100} = 350.5$$

$$\rho(\text{OH}^-, \text{CaCO}_3 \text{ 计}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times P \times 50.05 \times 1000}{100} = \frac{0.0500 \times 25.00 \times 50.05 \times 1000}{100} = 625.6$$

$$c(\text{OH}^-, \text{OH}^- \text{ 计}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times P \times 1000}{100} =$$

$$\frac{0.0500 \times 25.00 \times 1000}{100} = 12.5$$

$$c(\text{OH}^-, \text{CH}^- \text{计})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times P \times 17 \times 1000}{100} =$$

$$\frac{0.0500 \times 25.00 \times 17 \times 1000}{100} = 212.5$$

7. 取水样 100.0 mL, 用 0.100 0 mol/L HCl 溶液滴定至酚酞终点, 消耗 13.00 mL, 再加甲基橙指示剂, 继续用 HCl 溶液一至橙红色出现, 消耗 20.00 mL, 问水样中有何种碱度? 其含量为多少(mg/L)?

解: $P = 13.00 \text{ mL}$, $M = 20.00 \text{ mL}$, $P < M$, 所以水样中有 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 。

$$\rho(\text{CO}_3^{2-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times 2P \times 30 \times 1000}{100} =$$

$$\frac{0.1000 \times 2 \times 13.00 \times 30 \times 1000}{100} = 780.0$$

$$\rho(\text{HCO}_3^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times (M - P) \times 61 \times 1000}{100} =$$

$$\frac{0.1000 \times 7.00 \times 61 \times 1000}{100} = 427.0$$

8. 取水样 150.0 mL, 首先加酚酞指示剂, 用 0.100 0 mol/L HCl 溶液滴定至终点, 消耗 11.00 mL; 接着加甲基橙指示剂, 继续用 HCl 溶液滴定至终点, 又消耗 11.00 mL, 问该水样有何种碱度其含量为多少?(mg/L 表示)?

解: $P = 11.00 \text{ mL}$, $M = 11.00 \text{ mL}$, $P = M$, 所以水中只有 CO_3^{2-} 碱度。

$$\rho(\text{CO}_3^{2-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times 2P \times 30 \times 1000}{150} =$$

$$\frac{0.1000 \times 22.00 \times 30 \times 1000}{150} = 440.0$$

9. 取某一天然水样 100.0 mL, 加酚指示剂时, 未滴入 HCl 溶液, 溶液已呈现终点颜色, 接着以甲基橙为指示剂, 用 0.050 0 mol/L HCl 溶液滴定至刚好橙红色, 用去 13.50 mL, 问该水样中有何种碱度其含量为多少?(mg/L 表示)?

解: $P = 0 \text{ mL}$, $M = 13.50 \text{ mL}$, $P = 0$, $M > 0$, 所以水中只有 HCO_3^- 碱度。

$$\rho(\text{HCO}_3^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times M \times 61 \times 1000}{100} =$$

$$\frac{0.0500 \times 13.50 \times 61 \times 1000}{100} = 411.8$$

10. 取某工业废水水样 10.00 mL 2 份, 用 0.100 0 mol/L HCl 溶液滴定, 其中一份以百里酚蓝——甲酚红混合指示剂(即 pH8.3 指示剂)滴定至黄色时, 用去 14.26 mL; 而用溴甲酚绿——甲基红混合指示剂(即 pH4.8 指示剂)至刚好浅灰色时, 用去 26.00 mL, 问该水样中有何碱度? 其含量为多少(用 mg/L 表示)?

解: $V_{\text{pH}8.3} = 14.26 \text{ mL}$, $V(\text{pH}4.8) = 26.00 \text{ mL}$, $V(\text{pH}8.3) > \frac{1}{2} V(\text{pH}4.8)$, 所以水样中有 OH^- 和 CO_3^{2-} 碱度。

$$V(\text{OH}^-) = 2V(\text{pH}8.3) - V(\text{pH}4.8)$$

$$V(\text{CO}_3^{2-}) = 2[V(\text{pH}4.8) - V(\text{pH}8.3)]$$

$$\begin{aligned} \rho(\text{OH}^- \text{ 碱度})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{c[2V(\text{pH}8.3) - V(\text{pH}4.8)] \times 17 \times 1000}{10.00} = \\ &= \frac{0.1000 \times (2 \times 14.26 - 26.00) \times 17 \times 1000}{10.00} = 428.4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho(\text{CO}_3^{2-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{2c(V(\text{pH}4.8) - V(\text{pH}8.3)) \times 30 \times 1000}{10.00} = \\ &= \frac{2 \times 0.1000 \times (26.00 - 14.26) \times 30 \times 1000}{10.00} = 7044 \end{aligned}$$

11. 称取含 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的试样 1.000 g , 溶于水后以甲基橙作指示剂, 终点时消耗 0.5000 mol/L HCl 溶液 30.00 mL , 计算试样中 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的百分含量。

解: 设有 Na_2CO_3 $x \text{ g}$, 则有 K_2CO_3 为 $(1.000 - x) \text{ g}$ 。

由题意知

$$\frac{x}{105.99} + \frac{1.000 - x}{138.21} = 0.5000 \times 30.00 \times \frac{1}{2} \times 10^{-3}$$

解得: $x = 0.1203 \text{ g}$, $1.000 - x = 0.8797 \text{ g}$ 。所以 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的质量分数分别为

$$\frac{0.1203}{1.000} \times 100\% = 12.03\%$$

$$\frac{0.8797}{1.000} \times 100\% = 87.97\%$$

12. 一水样中可能含有 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 HCO_3^- , 或者是混合水样。用 20.00 mL 0.100 mol/L HCl 溶液以酚酞为指示剂可滴定至终点。问:

(1) 若水样含有 OH^- 和 CO_3^{2-} 的量(过去称摩尔数)相同, 再以甲基橙为指示剂, 还需加入多少毫升 HCl 溶液才可滴定至橙红色终点?

(2) 若水样含有 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的量相同, 接着以甲基橙为指示剂, 还需滴入多少毫升 HCl 溶液才可达到橙红色终点?

(3) 若加入甲基橙指示剂时, 不需滴入 HCl 溶液就已呈终点颜色, 该水样中含何种物质?

解: (1) $P = 20.00 \text{ mL}$, P 包括全部的 OH^- 和 $\frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$ 碱度, M 为另外一半的 CO_3^{2-} 碱度, $V(\text{OH}^-) = P - M$, $V(\text{CO}_3^{2-}) = 2M$ 。

由题意知 $c(\text{OH}^-) = c(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-})$, 所以 $P - M = M$, $M = \frac{P}{2} = 10.00$ 。

(2) $P = 20.00 \text{ mL}$, $\text{CO}_3^{2-} = 2P$, $\text{HCO}_3^- = M - P$ 。

由题意知: $c(\text{HCO}_3^-) = c(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-})$, 所以 $M - P = P$, $M = 2P$, $P = 40.00$

(3) $P = 20.00 \text{ mL}$, $M = 0$, $P > 0$, $M = 0$, 所以该水样中含 OH^- 碱度。

13. 用虹吸法吸取某地面水样 100 mL, 注入 250 mL 锥形瓶中, 加酚酞指示剂后:

(1) 若不出现红色, 则迅速用 0.010 0 mol/L NaOH 溶液滴定至红色, 用去 1.80 mL, 问该水样中游离二氧化碳 CO_2 量是多少(mg/L 表示)?

(2) 若出现红色, 说明了什么问题?

$$\text{解: (1) } \rho(\text{CO}_2)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{V_1 \times c(\text{NaOH}) \times 44 \times 1000}{V_{\text{水}}} = \frac{1.80 \times 0.0100 \times 44 \times 1000}{100} = 7.92$$

(2) 若出现红色, 说明该水样酸度为 0, 呈强碱性。

14. 用虹吸法吸取某河水水样 100 mL, 立即以甲基橙为指示剂, 用 0.100 0 mol/L HCl 溶液滴定至溶液由橙黄色变为淡橙红色, 消耗 1.25 mL; 同时另取一份水样 500 mL, 立即加入 CaCO_3 粉末, 放置 5 d, 过滤后取滤液 100 mL, 加甲基橙指示剂, 用同浓度 HCl 溶液滴定至终点, 消耗 3.50 mL, 求该水样中侵蚀性二氧化碳 CO_2 的含量(mg/L 表示)?

$$\text{答: } \rho(\text{CO}_2)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{(V_2 - V_1) \times c(\text{HCl}) \times 22 \times 1000}{V_{\text{水}}} = \frac{(3.50 - 1.25) \times 0.1000 \times 22 \times 1000}{100} = 49.5$$

配位滴定法习题及解答

一、思考题

1. EDTA 与金属离子形成的配合物有哪些特点, 为什么其配位比为 1:1?

答: EDTA 与金属离子形成的配合物有以下特点:

(1) 与 1~4 价金属离子形成的配合物具有易溶性。

(2) 形成的配合物的稳定性高。

(3) 多数情况下, EDTA 与金属离子以 1:1 的比值形成配合物。

(4) EDTA 与无色的金属离子生成无色配合物, 有利于指示剂确定指示终点, 与有色金属一般生成颜色更深的配合物, 滴定这些金属离子时, 应控制其浓度不宜过大。

EDTA 与金属离子形成配合物,配位比为 1:1,是因为 EDTA 可以同时提供 6 个配位电子,则中心离子提供 6 个空轨道。空间因素:排列使原子与原子排斥最小,使配位原子从中心离子四面按最近形成笼状化合物,由 5 个五元环组成,将金属离子包夹在中间,形成螯合物。

2. 配合物的稳定常数与条件稳定常数有什么不同? 两者之间有何关系? 配位反应哪些因素影响条件稳定常数的大小?

答:金属离子与配位剂反应达到平衡时,反应平衡常数即为配合物的稳定常数 $K_{\text{稳}}$,不同的配合物有不同的 $K_{\text{稳}}$, $K_{\text{稳}}$ 越大,配合物越稳定。 $K'_{\text{稳}}$ 表示 pH 值与其他配位剂的络合效应等外界因素影响下,配合物的实际稳定程度。

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

影响条件稳定常数大小的因素有:

- (1) pH 增加,酸效应系数 $\alpha_{\text{Y(H)}}$ 减小, $K'_{\text{稳}}$ 增大。
- (2) 金属离子配位效应的影响,由金属离子引起的总副反应系数 α_{M} 越小, $K'_{\text{稳}}$ 越大。
- (3) 配合物的副反应的影响。形成酸式或碱式 EDTA 配合物的副反应系数 α_{MY} 越大, $K'_{\text{稳}}$ 越大。

3. 比较酸碱滴定和配位滴定曲线的共性和特性。

答:酸碱滴定和配位滴定曲线的共性:随滴定剂的加入,在接近化学计量点时被滴定物质浓度有明显的变化而形成突跃范围。

酸碱滴定和配位滴定曲线的特性:酸碱滴定曲线上是氢离子浓度发生变化,突跃范围与初始浓度有关,突跃范围受酸或碱自身的性质影响;而配位滴定曲线上是金属离子浓度发生变化,突跃范围不仅与被测金属离子的初始浓度有关,而且受 pH 值大小的影响也比较大。

4. 以 EBT 为例,说明金属指示剂的作用原理及必备条件。

答:金属指示剂是一些有机配位剂,可以指示被滴定金属离子在计量点附近 pM 值的变化,例如 EDTA 溶液滴定水中金属离子 M,加入金属离子指示剂 EBT,则 M 与 EBT 生成红色配合物。同时,EDTA 滴定水样中 M,生成配合物 MY(多数无色)。当达到计量点时,由于 $K_{\text{MY}} > K_{\text{MEBT}}$,所以再滴入稍过量的 EDTA 使置换红色配合物 MEBT 中的重金属离子 M,而又释放或游离出金属指示剂 EBT,溶液又显现指示剂 EBT 的颜色(蓝色),指示终点到达。

金属指示剂的必要条件:

- (1) 金属指示剂本身的颜色与显色配合物颜色应显著不同。

如 EBT 在 pH = 6.4 ~ 11.5 时为蓝色,而显色配合物为红色,滴定终点有

敏锐的颜色变化。

(2) 金属指示剂与金属离子形成的显色配合物稳定性要适当。

稳定性太低,则在计量点之前指示剂就开始游离出来,提前出现终点,使变色不敏锐而引入误差;稳定性太高,则使滴定终点拖后或得不到终点。

(3) 指示剂与金属离子形成的配合物易溶于水,否则会有指示剂的僵化现象发生。

(4) 金属指示剂与金属离子的显色反应必须灵敏迅速,并有良好的可逆性。

(5) 金属指示剂要有一定的选择性。在一定条件下,只与被测金属离子有显色反应。

5. 简要说明测定水中总硬度的原理及条件。

答:水中总硬度的测定采用直接配位滴定法。在 $\text{pH} = 10.0$ 的 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中,以铬黑 T 为指示剂,用 EDTA 的标准溶液滴定,根据 EDTA 标准溶液的浓度和用量,便求出水中的总硬度。

测定水中总硬度的条件:

(1) 加入 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液控制水中 $\text{pH} = 10.0$ 。

(2) 以铬黑 T(EBT)为指示剂。

6. 什么是金属指示剂的封闭现象和僵化现象? 如何防止?

答:金属指示剂的封闭现象指金属指示剂与金属离子形成的配合物不能被 EDTA 置换,加入大量的 EDTA 也得不到终点的这种现象。为了防止指示剂的封闭现象,可以加入适当的配位剂来掩蔽封闭指示剂的离子。

金属指示剂的僵化现象指金属指示剂与金属离子形成的配合物为胶体或沉淀,使滴定时 EDTA 的置换作用缓慢,而使终点延长的这种现象。

为了防止金属指示剂的僵化现象:

(1) 可加入有机溶液如乙醇,或加热活化,来增大显色配合物的溶解速度或加快置换速度。

(2) 在接近滴定终点时要缓慢滴定,并剧烈振摇。

二、习题

1. 计算 $\text{pH} = 5$ 和 $\text{pH} = 12$ 时,EDTA 的酸效应系数 α_{H} 和 $\lg \alpha_{\text{H}}$,此时 Y^{4-} 在 EDTA 总浓度中所占的质量分数是多少?计算结果说明了什么问题?

答: $\text{pH} = 5$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol/L}$,又因 EDTA 作为多元酸的各级离解常数换算成氢配合物的各级稳定常数($k_1 \sim k_6$)分别为

$$k_1 = \frac{1}{K_{a6}} = 10^{10.34} \quad k_2 = \frac{1}{K_{a5}} = 10^{6.24} \quad k_3 = \frac{1}{K_{a4}} = 10^{2.75}$$

$$k_4 = \frac{1}{K_{a3}} = 10^{2.07} \quad k_5 = \frac{1}{K_{a2}} = 10^{1.6} \quad k_6 = \frac{1}{K_{a1}} = 10^{0.9}$$

则各能量级常数($\beta_1 \sim \beta_6$) 分别为

$$\beta_1 = K_1 = 10^{10.34}, \beta_2 = K_1 K_2 = 10^{16.58}, \beta_3 = K_1 K_2 K_3 = 10^{19.33}$$

$$\beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 = 10^{21.40}, \beta_5 = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 = 10^{23.0}$$

$$\beta_6 = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 = 10^{23.90}$$

$$\begin{aligned} \alpha_H &= \frac{c(H)_{\text{总}}}{c(Y^{4-})} = 1 + \beta_1 c(H) + \beta_2 c(H)^2 + \beta_3 c(H)^3 + \\ &\quad \beta_4 c(H)^4 + \beta_5 c(H)^5 + \beta_6 c(H)^6 = \\ &\quad 1 + 10^{10.34} \times 10^{-5} + 10^{16.58} \times 10^{-10} + 10^{19.33} \times 10^{-15} + \\ &\quad 10^{21.40} \times 10^{-20} + 10^{23.0} \times 10^{-25} + 10^{23.90} \times 10^{-30} = \\ &\quad 1 + 10^{5.34} + 10^{6.58} + 10^{4.33} + 10^{1.40} + 10^{-2.00} + 10^{-6.1} = \\ &\quad 4.04 \times 10^6 \end{aligned}$$

$$\lg \alpha_H = 6.61$$

$$\frac{c(H)_{\text{总}}}{c(Y^{4-})} / \% = \frac{1}{\alpha_H} = 2.47 \times 10^{-5}$$

同理 pH = 12 时, $c(H^+) = 10^{-12} \text{ mol/L}$, 计算得 $\alpha_H = 1.02$, $\frac{c(Y^{4-})}{c(Y_{\text{总}})} / \% = \frac{1}{\alpha_H} = 98.04$, $\lg \alpha_H = 0.01$, 计算结果说明, pH 增加, 酸效应数 α_H 减少, $c(Y^{4-})$ 明显增大, 对配位滴定越有利。

2. 用 EDTA 标准溶液滴定水样中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 时的最小 pH 值是多少? 实际分析中 pH 值应控制在多大?

解: 查表知 $\lg K_{\text{CaY}} = 10.69$, $\lg K_{\text{MgY}} = 8.69$, $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.50$, 则:

滴定 Ca^{2+} 时, $\lg \alpha_{Y(H)} = 10.69 - 8 = 2.69$, 查表得, pH = 7.5 ~ 7.6;

滴定 Mg^{2+} 时, $\lg \alpha_{Y(H)} = 8.69 - 8 = 0.69$, 查表得, pH = 9.6 ~ 9.7;

滴定 Zn^{2+} 时, $\lg \alpha_{Y(H)} = 16.50 - 8 = 8.50$, 查表得, pH = 4.0 ~ 4.1。

故用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 时的最小 pH 值分别为 7.5、9.6、4.0。在实际分析中 pH 值应控制在比滴定金属离子允许的最小 pH 值范围大一些。

3. 计算 pH = 10 时, 以 10.0 mmol/L EDTA 溶液滴定 20.00 mL 10.0 mmol/L Mg^{2+} 溶液, 在计量点时的 Mg^{2+} 的量浓度和 pMg 值。

解: pH = 10 时, 查表得, $\lg \alpha_{Y(H)} = 0.45$

$$\lg K'_{\text{MgY}} = \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{Y(H)} = 8.69 - 0.45 = 8.24$$

$$K'_{\text{MgY}} = 10^{8.24}$$

$$\text{计量点时: } c(\text{Mg}^{2+})_{\text{sp}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \sqrt{\frac{c(\text{Mg})/2}{K'_{\text{MgY}}}} = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-3}}{10^{8.24}}} = 5.4 \times 10^{-6}$$

$$\text{pMg}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 5.27$$

4. 准确称取 0.200 0 g 纯 CaCO_3 , 用盐酸溶解并煮沸除去 CO_2 后, 在容量瓶中稀释至 500 mL; 吸取 50.00 mL, 调节 $\text{pH} = 12$, 用 EDTA 溶液滴定, 用去 18.825 1 mL, 求 EDTA 溶液的浓度和该 EDTA 溶液对 Ca^{2+} 、 CaO 和 CaCO_3 的滴定度?

$$\text{解: } c(\text{EDTA})/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) = \frac{\frac{0.2000}{100.1} \times \frac{1}{10}}{18.8251 \times 10^{-3}} = 0.0106$$

$$T(\text{Ca}^{2+}/\text{EDTA})/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) = 0.0106 \times 10^{-3} \times 40.08 = 4.248 \times 10^{-4}$$

$$T(\text{CaO}/\text{EDTA})/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) = 0.0106 \times 10^{-3} \times 56.08 = 5.944 \times 10^{-4}$$

$$T(\text{CaCO}_3/\text{EDTA})/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) = 0.0106 \times 10^{-3} \times 100.0\% = 1.06 \times 10^{-3}$$

5. 取水样 100 mL, 调节 $\text{pH} = 10.0$, 用 EBT 为指示剂, 以 10.0 mmol/L EDTA 溶液滴定至终点, 消耗 25.00 mL, 求水样中的总硬度(以 mmol/L、 CaCO_3 mg/L 和德国度表示)?

$$\text{解: } c_{\text{总}}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA})V(\text{EDTA})}{V(\text{水})} = \frac{10.0 \times 25.00}{100} = 2.50$$

$$\rho_{\text{总}}(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 2.50 \times 100.1 = 250.25$$

$$\rho(\text{德国度})/\text{度} = 2.50 \times 5.61 = 14.05$$

6. 称取铝盐混凝剂试样 1.200 g, 溶解后加入过量 10.0 mmol/L EDTA 溶液 50.00 mL, pH 为 5 ~ 6, 以 XO 为指示剂, 用 10.0 mmol/L 锌标准溶液回滴, 消耗 10.90 mL, 求该混凝剂中 Al_2O_3 的百分含量?

$$\begin{aligned} \text{解: } M(\text{Al}_2\text{O}_3) &= \frac{(c(\text{EDTA})V(\text{EDTA}) - c(\text{Zn}^{2+})V(\text{Zn}^{2+}))}{2} \times M(\text{Al}_2\text{O}_3) = \\ &= \frac{10.0 \times 50.00 \times 10^{-3} - 10.0 \times 10.90 \times 10^{-3}}{2} \times 10^{-3} \times 101.96 = \\ &= 0.01993 \end{aligned}$$

所以 Al_2O_3 在混凝剂中的质量分数为: $\frac{0.01993}{1.2} \times 100\% = 1.661\%$

7. 取一份水样 100 mL, 调节 $\text{pH} = 10$, 以 EBT 为指示剂, 用 10.0 mmol/L EDTA 溶液滴定至终点, 消耗 24.20 mL; 另取一份水样 100 mL, 调节 $\text{pH} = 12$, 加钙指示剂(NN), 然后以 10.0 mmol/L EDTA 溶液滴定至终点, 消耗 13.15 mL。求该水样中总硬度(以 mmol/L 表示)和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量(以 mg/L 表示)?

$$\text{解: } c_{\text{总}}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA})V(\text{EDTA})}{V(\text{水})} =$$

$$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times V(\text{EDTA}) \times M(\text{Ca})}{V(\text{水})} =$$

$$\frac{10.0 \times 13.15 \times 40.08}{100} = 52.71$$

$$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{10.0 \times 24.20 - 10.0 \times 13.15}{100} \times 24.30 = 26.85$$

8. 称取 0.200 g 铝盐混凝剂试样, 用酸溶解后, 移入 100 mL 容量瓶中, 稀释至刻度。吸取 10.0 mL, 加入 10.00 mL $T_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EDTA}} = 1.012 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ 的 EDTA 溶液, 以 XO 为指示剂, 用 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液进行返滴定至红紫色终点, 消耗 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液 11.80 mL, 已知 1 mL $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶液相当于 0.5925 mL EDTA 溶液。求该试样中 Al_2O_3 的百分含量。

解: 该试样中 Al_2O_3 的质量分数为

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\% = \frac{(10 - 11.80 \times 0.5925) \times 1.012 \times 10^{-3} \times 10}{0.2} \times 100 = 15.22$$

9. 在 0.100 0 mol/L $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中, 能否用 EDTA 准确滴定 0.100 0 mol/L 的 Zn^{2+} 溶液?

解: $\text{pH} = 10$, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.45$, $\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 16.50 - 8 = 8.50$, $K'_{\text{ZnY}} = 10^{8.50}$

$$c(\text{Zn})_{\text{sp}} = \frac{c(\text{Zn})}{2} = 0.05, \lg [c(\text{Zn})_{\text{sp}} K'_{\text{ZnY}}] = \lg (0.05 \times 10^{8.50}) = 7.2 > 6$$

所以能用 EDTA 准确滴定 0.100 0 mol/L 的 Zn^{2+} 溶液。

10. 在 $\text{pH} = 10.0$ 的缓冲溶液中, 以 0.100 0 mol/L EDTA 标准溶液滴定 0.010 0 mol/L MgCl_2 溶液, 用 EBT 作指示剂, 计算终点误差。

解: $\text{pH} = 10.0$, $\lg \alpha_{(\text{H})} = 0.45$, 由表 5.6 查出 $\lg \alpha_{\text{EBT}(\text{H})} = 1.6$, 则

$$\lg K'_{\text{MgY}} = \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{(\text{H})} = 8.69 - 0.45 = 8.24$$

$$c(\text{Mg}^{2+})_{\text{sp}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \sqrt{\frac{c(\text{Mg}^{2+})_{\text{sp}}}{K'_{\text{MgY}}}} = \sqrt{\frac{0.0100/2}{10^{8.24}}} = 5.4 \times 10^{-6}$$

$$\text{pMg} = 5.3$$

$$\lg K_{\text{Mg} \cdot \text{EBT}} = 7.0, \lg K'_{\text{Mg} \cdot \text{EBT}} = \lg K_{\text{Mg} \cdot \text{EBT}} - \lg \alpha_{(\text{H})} = 7.0 - 1.6 = 5.4$$

所以, $\text{pMg} = \lg K'_{\text{Mg} \cdot \text{EBT}} = 5.4$, 则

$$\Delta \text{pMg} = \text{pMg}_{\text{ep}} - \text{pMg}_{\text{sp}} = 5.4 - 5.3 = 0.1$$

$$\text{故 } TE/\% = \frac{10^{\Delta \text{pMg}} - 10^{-\Delta \text{pMg}}}{\sqrt{c(\text{Mg})_{\text{sp}} K'_{\text{MgY}}}} = \frac{10^{0.1} - 10^{-0.1}}{\sqrt{(0.0100/2) \times 10^{8.24}}} \times 100 = 0.05$$

沉淀滴定法习题及解答

一、思考题

1. 解释微溶化合物的活度积、溶度积和条件溶度积的概念及其相互关系。

答:微溶化物 MA 在一定温度下,沉淀溶解平衡时 $K_{sp}^0 = \alpha_M^+ \cdot \alpha_A^-$ 为一常数, K_{sp}^0 即 MA 的活度积, α_M^+ 和 α_A^- 是 M^+ 和 A^- 两种离子的活度。

$K_{sp} = c(M^+)c(A^-)$, 即为 MA 的溶度积。

在一定温度下, MA 的 K_{sp} 是一定的。外界条件变化, 如 pH 值变化, 配位剂的存在, 也会使沉淀溶解。在反应平衡中, 除主反应外, 还有副反应发生。考虑这些影响时的溶度积常数简称条件溶度积, 用 K'_{sp} 表示。

$K_{sp}^0 = \alpha_M^+ \cdot \alpha_A^- = \gamma_M^+ \cdot \gamma_A^- \cdot c(M^+)c(A^-) = \gamma_M^+ \cdot \gamma_A^- \cdot K_{sp}$, 其中 $\gamma_M^+ \gamma_A^-$ 为两种离子的平均活度系数; $K'_{sp} = \alpha_M \alpha_A K_{sp}$, α_M 、 α_A 为微溶化合物水溶液中 M^+ 和 A^- 副反应系数。

微溶化合物的溶解度一般很小, 溶液中离子强度不大, 可视离子的活度系数为 1, 即 $K_{sp} = K_{sp}^0$ 。

2. 简要说明下列溶液中微溶化合物的溶解度变化规律。

- (1) Ag_2CrO_4 在 0.010 0 mol/L $AgNO_3$ 溶液中;
- (2) $BaSO_4$ 在 0.100 0 mol/L $NaCl$ 溶液中;
- (3) $BaSO_4$ 在 2.00 mol/L HCl 溶液中;
- (4) $AgBr$ 在 2.00 mol/L NH_3 溶液中;
- (5) $PbSO_4$ 在有适量乙醇的水溶液中。

答:(1) 同离子效应使 Ag_2CrO_4 的溶解度小于在纯水中的溶解度。

(2) 盐效应使 $BaSO_4$ 中 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 互相碰撞, 互相接触的机会减少, 因此 $BaSO_4$ 的溶解度增加。

(3) $BaSO_4$ 是强酸盐, 受 pH 值影响小。

(4) 络合效应使 $AgBr$ 溶解。

(5) $PbSO_4$ 在有适量乙醇的水溶液中溶解度明显降低。

3. 欲使 Ag_2CrO_4 沉淀完全为什么要控制溶液 pH 值在 6.5 ~ 10.0 之间?

答: 因为 $pH > 10$, 会有 Ag_2O 析出。 $pH < 6.5$ 时, CrO_4^{2-} 可以歧化成 $Cr_2O_7^{2-}$ 而减少了指示剂量, 同时由于酸效应的影响使 Ag_2CrO_4 的溶解度增大, 计算表明, pH 值增大, $\alpha(CrO_4(H))$ 减小, Ag_2CrO_4 沉淀的溶解度减小, 酸效应越不明显。 $pH = 6.5$ 时, 已无酸效应。因此, 欲使 Ag_2CrO_4 沉淀完全, 又不转化为 Ag_2O 沉淀, 要控制 pH 值在 6.5 ~ 10.0 之间。

4. 什么是分级沉淀和沉淀的转化, 对水质分析和水处理有何意义? 举例说明之。

答: 分级沉淀是指利用溶度积 K_{sp} 大小不同进行先后沉淀的作用, 凡是先达到溶度积者先沉淀, 后达到溶度积者后沉淀。

沉淀的转化是指将微溶化合物转化成更难溶的化合物。

分级沉淀和沉淀的转化在水质分析和水处理中有重要的意义。下面举例说明。

例如, 溶液中同时含有 0.1 mol/L Cl^- 和 $0.1 \text{ mol/L CrO}_4^{2-}$ 离子, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$, 计算得 AgCl 先达到溶度积, 先开始沉淀。 AgCl 沉淀完全时, Ag_2CrO_4 达到溶度积, 开始沉淀。莫尔法测定 Cl^- 时, 就是根据分级沉淀的原理。

另外, 用分级沉淀的原理, 可准确滴定两种离子的混合, 如用 AgNO_3 滴定含相同浓度的 I^- 和 Cl^- 。又如在微溶化合物 CaSO_4 的溶液中, 加入 Na_2CO_3 溶液, 便生成更难溶化合物 CaCO_3 , 这样不溶于酸的 CaSO_4 转化为易溶于酸的 CaCO_3 。在水处理中, 尤其工业用水处理中, 硬水的转化就是利用这个原理。

5. 用银量法测定下列水样中 Cl^- 或 SCN^- 的含量时, 用何种方法确定终点较为合适? 为什么?

- (1) BaCl_2
- (2) KCl
- (3) KSCN
- (4) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$

答: (1) 用荧光黄吸附指示剂确定终点。因为 Ba^{2+} 能与 CrO_4^{2-} 和 SCN^- 生成沉淀, 干扰测定, 所以无法用 K_2CrO_4 指示终点。用 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 作指示剂时, 标准溶液 NH_4SCN 与 Ba^{2+} 反应。所以用荧光黄吸附指示剂确定终点。

(2) 用 K_2CrO_4 确定终点或 NH_4SCN 为标准溶液, 滴定 Cl^- 用 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 作指示剂确定终点或用荧光黄吸附指示剂确定终点都可以, 因为 K^+ 不干扰测定。

(3) 用佛尔哈德法, 返滴定 Cl^- , 用 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 作指示剂确定终点。因为 CO_3^{2-} 在强酸性条件下, 不干扰测定。

6. 在下列情况下, 分析结果是偏高、偏低、还是无影响? 说明原因。

- (1) 在 $\text{pH} = 3$ 的条件下, 用莫尔法测定水中 Cl^- ;
- (2) 用佛尔哈德法测定水中 Cl^- , 没有将 AgCl 沉淀滤去, 也没有加有机溶剂;
- (3) 用法扬司法测定水中 Cl^- , 用曙红作指示剂;
- (4) 如果水样中含有铵盐, 在 $\text{pH} \approx 10$ 时, 用莫尔法测定 Cl^- 。

答: (1) 偏高。 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 3$ 时, 呈酸性, 平衡向右移动, $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 减少, 为了达到 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, 就必须加入过量的 Ag^+ 离子,

才会有 Ag_2CrO_4 沉淀, 因此分析结果偏高。

(2) 偏低。该法是返滴定 Cl^- , 如果没有将 AgCl 沉淀滤去, 也没有加有机溶剂, 由于 $K_{\text{sp}}(\text{AgSCN}) < K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 会导致沉淀转化的发生, 即 $\text{AgCl} \downarrow + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} \downarrow + \text{Cl}^-$ 。要想得到持久的红色, 必须继续滴入 SCN^- 标准溶液, 直至 SCN^- 与 Cl^- 之间建立平衡关系为止, 这就必定多消耗一部分 NH_4SCN 溶液, 也就是使测得的过量的 Ag^+ 偏高, 从而使得与 Cl^- 反应的 Ag^+ 的量偏低, 即测定的 Cl^- 偏低。

(3) 偏低。曙红指示剂在 AgCl 上的吸附能力比 Cl^- 强, 所以 Cl^- 还没被 Ag^+ 滴定完的情况下, 曙红便先与 Ag^+ 形成银的化合物, 指示滴定终点。

(4) 偏高。pH ≈ 10 时, NH_4^+ 将有一部分转化为 NH_3 , 而 NH_3 与 Ag^+ 形成银氨配合物 ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$), 使水溶液中 AgCl 和 Ag_2CrO_4 沉淀的溶解度增大, 从而导致 AgNO_3 标准溶液用量增加, 即 Cl^- 测定结果偏高。

二、习题

1. 已知 Ag_2CrO_4 的 $K_{\text{sp}}^0 = 1.12 \times 10^{-12}$, AgCl 的 $K_{\text{sp}}^0 = 1.77 \times 10^{-10}$, 求它们的溶解度, 计算结果说明了什么问题?

$$\text{解: } S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \sqrt[3]{\frac{K'_{\text{sp}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^0}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{4}} = 6.5 \times 10^{-5}$$

$$S(\text{AgCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{K_{\text{sp}}^0} = \sqrt{1.77 \times 10^{-10}} = 1.33 \times 10^{-5}$$

计算结果说明溶度积小的物质, 溶解度不一定小。

2. 在 8 mL 0.002 0 mol/L MnSO_4 溶液中, 加入 7 mL 0.200 0 mol/L 氨水, 问能否生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀? 加在加入 7 mL 0.200 0 mol/L 氨水之前, 先加入 0.500 0 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体, 还能否生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀?

解: NH_3 的 $K_{\text{b}} = 1.8 \times 10^{-5}$, 则

$$c(\text{NH}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0.2 \times 7}{7 + 8} = 0.093 \, 33 \times 10^{-5}$$

所以 $c(\text{OH}^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \sqrt{K_{\text{b}} c(\text{NH}_3)} = 1.388 \, 7 \times 10^{-9}$

$$c(\text{Mn}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0.002 \times 8}{15} = 0.001 \, 067$$

此时

$$c(\text{Mn}^{2+})c(\text{OH}^-)^2 = 1.791 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}^0(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 1.9 \times 10^{-13}$$

所以能形成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀。

加入 0.500 0 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体后, 则

$$c(\text{NH}_4^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0.5}{116.98 \times 15 \times 10^{-3}} = 0.284 \, 9$$

$$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)}$$

所以

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_b c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.09333 \times 10^{-5}}{0.2849} = 5.9 \times 10^{-11}$$

$$c(\text{Mn}^{2+})c(\text{OH}^-)^2 = 3.2 \times 10^{-27} < K_{\text{sp}}^0(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 1.9 \times 10^{-13}$$

所以不能形成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀。

3. 水样中 Pb^{2+} 和 Ba^{2+} 的浓度分别为 0.0100 mol/L 和 0.1000 mol/L , 逐滴加入 K_2CrO_4 溶液, 哪一种离子先沉淀? 两者有无分开的可能性?

$$\text{解: } K_{\text{sp}}^0(\text{BaCrO}_4) = 1.17 \times 10^{-10}, K_{\text{sp}}^0(\text{PbCrO}_4) = 1.8 \times 10^{-14}$$

Ba^{2+} 开始形成 BaCrO_4 需要的 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 为

$$c(\text{CrO}_4^{2-})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4)}{c(\text{Ba}^{2+})} = \frac{1.17 \times 10^{-10}}{0.1000} = 1.17 \times 10^{-9}$$

Pb^{2+} 开始形成 PbCrO_4 需要的 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 为

$$c(\text{CrO}_4^{2-})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4)}{c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{1.8 \times 10^{-14}}{0.0100} = 1.8 \times 10^{-12}$$

所以 PbCrO_4 先达到溶度积, 先沉淀出来。

Ba^{2+} 开始沉淀时, Pb^{2+} 的浓度为

$$c(\text{Pb}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2+})} = \frac{1.8 \times 10^{-14}}{1.17 \times 10^{-9}} = 1.54 \times 10^{-5}$$

它远小于 Pb^{2+} 的原有浓度 0.0100 mol/L , 可以认为 Pb^{2+} 已沉淀完全。所以, Pb^{2+} 先生成 PbCrO_4 沉淀, 分离完全。

4. 一种溶液中含 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} , 它们的浓度均为 0.05 mol/L , 如果只要求 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 需控制 pH 值范围为多少?

$$\text{解: } K_{\text{sp}}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 8 \times 10^{-16}, K_{\text{sp}}^0(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 3 \times 10^{-39},$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Fe}^{3+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.05。$$

Fe^{2+} 形成沉淀时, 最小的 $c(\text{OH}^-)$ 为

$$c(\text{OH}^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2)}{c(\text{Fe}^{2+})}} = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-16}}{0.05}}$$

此时 pH 值为

$$-\lg c(\text{H}^+) = -\lg \frac{10^{-14}}{\sqrt{\frac{8 \times 10^{-16}}{0.05}}} = 7.10$$

所以欲使不形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 需 pH 值小于 7.10。

Fe^{3+} 形成沉淀时,最小的 $c(\text{OH}^-)$ 浓度为

$$c(\text{OH}^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^0(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{c(\text{Fe}^{3+})}}$$

此时 pH 值为

$$-\lg c(\text{H}^+) = -\lg \frac{10^{-14}}{\sqrt[3]{\frac{3 \times 10^{-39}}{0.05}}} = 1.59$$

欲使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形成,需 pH 值大于 1.59,所以需控制 pH 值范围为 1.59 ~ 7.10。

5. 在含有等浓度的 Cl^- 和 I^- 的溶液中,逐滴加入 AgNO_3 溶液,哪一种离子先沉淀?第二种离子开始沉淀时, Cl^- 与 I^- 的浓度比为多少?

解: $K_{\text{sp}}^0(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}^0(\text{AgI}) = 8.3 \times 10^{-17}$ 。因为

$$c(\text{Cl}^-) = c(\text{I}^-), K_{\text{sp}}^0(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}^0(\text{AgI})$$

所以 I^- 先生成 AgI 沉淀。

当 Cl^- 开始沉淀时, Cl^- 与 I^- 浓度比为

$$\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{I}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}^0(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}^0(\text{AgI})} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{8.3 \times 10^{-17}} = 2.13 \times 10^{-6}$$

6. 取水样 100 mL, 加入 20.00 mL 0.112 0 mol/L AgNO_3 溶液, 然后用 0.116 0 mol/L NH_4SCN 溶液滴定过量的 AgNO_3 溶液, 用去 10.00 mL, 求该水样中 Cl^- 的含量(mg/L 表示)

$$\text{解: } \rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{(20.00 \times 0.1120 - 10.00 \times 0.1160) \times 35.453 \times 1000}{100} = 382.89$$

7. 在有 AgCl 沉淀的溶液中, 加入 0.010 0 mol/L NaSCN 溶液, AgCl 能否转化成 AgSCN 沉淀, 转化终止时溶液中 Cl^- 的量浓度是多少?

解: $K_{\text{sp}}^0(\text{AgSCN}) = 1.07 \times 10^{-12}$, $K_{\text{sp}}^0(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$ 。

因为 $K_{\text{sp}}^0(\text{AgSCN}) < K_{\text{sp}}^0(\text{AgCl})$, 所以 AgCl 能转化成 AgSCN 。

转化终止时, 反应 $\text{AgCl} \downarrow + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} \downarrow + \text{Cl}^-$ 达到平衡, 则

$$c(\text{Cl}^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{K_{\text{sp}}^0(\text{AgCl}) \times c(\text{SCN}^-)}{K_{\text{sp}}^0(\text{AgSCN})} = \frac{1.77 \times 10^{-10} \times 0.01}{1.07 \times 10^{-12}} = 1.65$$

氧化还原滴定法习题及解答

一、思考题

1. 何谓标准电极电势和条件电极电势, 两者关系如何?

答: 在 25℃, 当氧化还原反应中各组分都处于标准状态下, 即分子或离子

的活度等于 1 mol/L 或 $\alpha_{\text{Ox}}/\alpha_{\text{Red}} = 1$, 如有气体参加反应, 则其分压为 101.325 kPa 时, 则 $\varphi_{\text{Ox/Red}}$ 就是该电对的标准电极电位 $\varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus$ 。

条件电极电势是考虑了外界因素影响时的电极电势, 它是在特定条件下, 氧化态和还原态的总浓度 $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}} = 1 \text{ mol/L}$ 或 $c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}} = 1$ 时的实际电极电势。

标准电极电势再考虑上活度系数、副反应系数、配位剂浓度等条件便是条件电极电势。

2. 比较氧化还原指示剂的变色原理和选择与酸碱指示剂有何异同?

答: 氧化还原指示剂是有氧化还原性质的有机化合物, 在氧化还原滴定中, 它们发生氧化还原反应, 且氧化态和还原态的颜色不同, 利用指示剂由氧化态变为还原态, 或还原态变为氧化态的颜色突变来指示滴定终点。

酸碱指示剂多数是有机弱酸, 少数是有机弱碱和两性物质, 它们的共轭酸碱对有不同的结构, 因而呈现不同的颜色。在酸碱滴定中, 它们给出质子或得到质子, 分子结构发生了变化, 从而颜色发生变化, 指示滴定终点。

氧化还原指示剂和酸碱指示剂作用原理的相同点是它们都参加反应, 使分子结构发生变化, 从而颜色发生变化。不同点是它们参加的反应不同。

选择氧化还原指示剂时应使指示剂的变色电势在滴定的电势突跃范围内, 且应尽量使指示剂的变色电势 ($\varphi_{\text{In}}^\ominus$) 与计量电势 (φ_{sp}) 一致或接近。

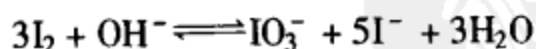
选择酸碱指示剂时应使指示剂的变色点在滴定 pH 值突跃范围内, 越接近计量点越好。

3. 碘量法的主要误差来源有哪些? 为什么碘量法不适于在低 pH 或高 pH 条件下进行?

答: 碘量法的误差来源有溶液中 H^+ 的浓度的影响及 I_2 的挥发和 I^- 的氧化。碘量法如果在高 pH 值条件下运行, 将有副反应发生



且 I_2 在碱性溶液中会发生歧化反应



如果在低 pH 值条件下进行, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 发生分解, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 所以碘量法不适于在低 pH 或高 pH 条件下运行, 这样不能保证 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 I_2 的反应定量地迅速、反应完全。

4. 判断一个氧化还原反应能否进行完全的依据是什么?

答: 判断一个氧化还原反应进行完全的依据是

$$\lg K' \geq 3(n_1 + n_2) \quad \text{或} \quad \varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus \geq 3(n_1 + n_2) \times \frac{0.059}{n_1 \times n_2}$$

5. 用标准电极电势说明在 Br^- 和 I^- 的混合液中逐滴加入液氯时所发生的现象反应。

答: $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.395$, $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.622$, $\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.06$, 所以向 Br^- 和 I^- 的混合液中逐滴加入液氯时, 会把 I^- 氧化成 I_2 , 有 I_2 析出; 把 Br^- 氧化成 Br_2 , 有 Br_2 析出。

6. 氧化还原滴定过程中电极电势的突跃范围如何估计? 化学计量点的位置与氧化剂和还原剂的电子转移数有什么关系?

电极电位的突跃范围可用

$$\varphi_{\text{sp}} \pm 0.2V$$

来估计, 而

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus}{n_1 n_2}$$

7. 解释高锰酸盐指数, COD、 BOD_5^{20} 、TOC、TOD 的物理意义, 它们之间有何异同?

高锰酸钾指数是指在一定条件下, 以高锰酸钾为氧化剂, 处理水样时所消耗的量, 以氧的 mg/L 表示。

COD 是指在一定条件下, 水中能被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化的有机物质的总量, 以 mgO_2/L 表示。

BOD_5^{20} 是指水样在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下培养 5 d, 培养前后的溶解氧之差。

TOC 是指水体中有机物总的碳含量, 单位为 mg/L 。

TOD 是指有机物和还原性无机物在高温下燃烧生成稳定的氧化物时的需氧量, 单位为 $\text{mg O}_2/\text{L}$ 。

高锰酸盐指数, COD 和 BOD_5^{20} 都是间接地表示水中有机物污染综合指标。前两者是在规定条件下, 水中有机物被 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化所需氧量, 两者均不能反映出被微生物氧化分解所需的氧量 ($\text{mg O}_2/\text{L}$); 后者在有溶解氧的条件下, 可分解有机物被微生物氧化分解所需的氧量 ($\text{mg O}_2/\text{L}$), 但由于微生物的氧化能力有限, 也不能反映全部有机物的总量, 因此, 它们只能表示水中有机物质的相对数量。

TOC 能较好地反映水中有机物污染程度。TOD 更能准确地反映水中需氧物质的总量、TOC 和 TOD 氧化率高。

二、习题

1. 通过计算说明, 在 $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$ 时, AsO_4^{3-} 能氧化 I^- 析出 I_2 , 而 $\text{pH} = 8$ 时, I_2 却能滴定 AsO_3^{3-} 生成 AsO_4^{3-} 。假设 $c(\text{AsO}_4^{3-}) = c(\text{AsO}_3^{3-})$ 。

解: AsO_3^{3-} 与 I_2 的反应式为



$\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ 和 I_2/I^- 电对的半反应为



没有 H^+ 参加反应, 则

$$\varphi^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.559 \text{ V}, \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.536 \text{ V}$$

所以 $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$ 时

$$\begin{aligned} \varphi^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) &= \varphi^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{c(\text{H}_3\text{AsO}_4)c(\text{H}^+)^2}{c(\text{H}_3\text{AsO}_3)} = \\ &0.559 + 0 = 0.559 \text{ V} > \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) \end{aligned}$$

因此, AsO_4^{3-} 将氧化 I^- 析出 I_2 。

pH = 8 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-8}$, 同时计算得

$$\begin{aligned} \varphi^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) &= 0.559 + \frac{0.059}{2} \times \lg 10^{-16} = \\ &0.559 - 8 \times 0.059 = 0.087 \text{ V} < \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) \end{aligned}$$

所以 I_2 能滴定 AsO_3^{3-} 生成 AsO_4^{3-} 。

2. 用 13.05 mL 0.102 0 mol/L NaOH 溶液滴定 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量, 可恰好被 25.10 mL KMnO_4 溶液氧化, 求 KMnO_4 的量浓度 ($1/5\text{KMnO}_4$, mol/L)。

解: 化学计量点时 $n(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 时, 则

$$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4) = c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

所以

$$\begin{aligned} c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \\ &\frac{2 \times 0.102 0 \times 13.05}{25.10} = 0.106 1 \end{aligned}$$

3. 准确称取 0.250 0 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 用直接法配成 100 mL 标准溶液; 然后加 KI, 在酸性溶液中用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点, 用去 40.02 mL。计算 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的量浓度 ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, mol/L) 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的量浓度 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, mol/L)。

$$\begin{aligned} \text{解: } c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \\ &\frac{0.250 0}{\frac{1}{6} \times 294.2 \times 0.1} = 0.051 \end{aligned}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0.051 \times 0.1}{40.02 \times 10^{-3}} = 0.1274$$

4. 准确吸取苯酚贮备液 10.00 mL (同时取无酚水 10.00 mL 作空白试验) 于碘量瓶中, 加水稀释至 100 mL, 加 10.00 mL 0.1 mol/L 溴化液 ($\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$) 和 HCl 、 KI , 用 0.100 0 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至淡黄色, 加淀粉指示剂, 继续滴定至终点, 贮备液和空白分别用去 7.18 mL 和 17.40 mL。求苯酚贮备液量浓度 ($1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, mol/L) 和含量 (g/L 表示)。

$$\text{解: } c(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V_1}{V(\text{水样})} = \frac{0.1000 \times (17.40 - 7.18)}{10} = 0.1022$$

$$\rho(\text{苯酚})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = c(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})M(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0.1022 \times 15.68 = 1.6025$$

5. 取水样 100 mL, 用 H_2SO_4 酸化后, 加入 10.00 mL 0.010 0 mol/L 高锰酸钾溶液 ($1/5 \text{KMnO}_4 = 0.0100 \text{ mol/L}$), 在沸水浴中加热 30 min, 趁热加入 10.00 mL 0.010 0 mol/L 草酸钠溶液 ($1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.0100 \text{ mol/L}$), 摇匀, 立即用同浓度高锰酸钾标准溶液滴定至显微红色, 消耗 12.15 mL, 求该水样中高锰酸盐指数是多少 ($\text{mg O}_2/\text{L}$)?

$$\begin{aligned} \text{解: 高锰酸盐指数}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{[(V_1 + V'_1)c_1(\text{KMnO}_4) - V_2c_2(\text{KMnO}_4)] \times 8 \times 1000}{V_{\text{水}}} \\ &= \frac{[(10.00 + 12.5) \times 0.0100 - 10.00 \times 0.0100] \times 8 \times 1000}{100} = 9.72 \end{aligned}$$

6. 用回流法测定某废水中的 COD。取水样 20.00 mL (同时取无有机物蒸馏水 20.00 mL 作空白试验) 放入回流锥形瓶中, 加入 10.00 mL 0.250 0 mol/L 重铬酸钾溶液 ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.2500 \text{ mol/L}$) 和 30 mL 硫酸-硫酸银溶液, 加热回流 2 h; 冷却后加蒸馏水稀释至 140 mL, 加试亚铁灵指示剂, 用 0.100 0 mol/L 硫酸亚铁铵溶液 ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.1000 \text{ mol/L}$) 回滴至红褐色, 水样和空白分别消耗 11.20 mL 和 21.20 mL。求该水样中的 COD 是多少 (mg/L)?

$$\begin{aligned} \text{解: COD}/(\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{(V_0 - V_1) \times c((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2) \times 8 \times 1000}{V(\text{水})} \\ &= \frac{(21.20 - 11.20) \times 0.1000 \times 8 \times 1000}{20.00} = 400 \end{aligned}$$

7. 取氯消毒水样 100 mL, 放入 300 mL 碘量瓶中, 加入 0.5 g 碘化钾和 5 mL 乙酸盐缓冲溶液 ($\text{pH} = 4$), 自滴定管加入 0.010 0 mol/L 硫代硫酸钠溶液

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0100 \text{ mol/L}$) 至淡黄色, 加入 1 mL 淀粉溶液, 继续用同浓度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至蓝色消失, 共用去 1.21 mL。求该水样中总余氯量是多少 ($\text{Cl}_2, \text{mg/L}$)?

$$\begin{aligned} \text{解: 余氯}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V_1 \times 35.453 \times 1000}{V(\text{水})} = \\ &= \frac{0.0100 \times 1.21 \times 35.453 \times 1000}{100} = 4.29 \end{aligned}$$

8. 取 50 mL 含甲醇的工业废水, 在 H_2SO_4 溶液中与 25.00 mL $0.2500 \text{ mol/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.2500 \text{ mol/L}$) 相作用, 反应完成后, 以试亚铁灵为指示剂, 用 $0.1000 \text{ mol/L FeSO}_4$ 溶液 ($1/2\text{FeSO}_4 = 0.1000 \text{ mol/L}$) 滴定至终点, 消耗 10.60 mL, 求水样中甲醇的含量 (以 mg/L 表示)?

$$\begin{aligned} \text{解: } \rho(\text{甲醇})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) - c(\text{FeSO}_4) V(\text{FeSO}_4)}{V(\text{水样})} \times \\ &\quad M(\text{甲醇}) \times 1000 = \\ &= \frac{0.2500 \times 25.00 - 0.1000 \times 10.60}{50} \times \frac{34.042}{6} \times \\ &\quad 1000 = 554.3 \end{aligned}$$

9. 取一含酚废水水样 100 mL (同时另取 100 mL 无有机物蒸馏水做空白试验), 加入标准溴化液 ($\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$) 30.00 mL 及 HCl 、 KI , 摇匀, 用 $0.1100 \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 水样和空白分别消耗 15.78 mL 和 31.20 mL。问该废水中苯酚的含量是多少 (mg/L 表示)?

$$\begin{aligned} \text{解: } \rho(\text{苯酚})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times (V_{\text{空白}} - V_{\text{测}}) \times M_{\text{苯酚}} \times 1000}{V(\text{水})} = \\ &= \frac{0.1100 \times (31.20 - 15.78) \times 15.68 \times 1000}{100} = 265.96 \end{aligned}$$

10. 将 1.200 g 锰矿砂样溶于浓 HCl 中, 产生的氯气通入浓 KI 溶液中, 将其体积稀释到 250 mL。取此液 25.00 mL, 用 $0.1000 \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 用去 20.20 mL。求该矿样中 MnO_2 的质量分数。

$$\text{解: } c(\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0.1000 \times 20.20}{25.00} = 0.808$$

所以 250 mL 所含 Mn^{2+} 的量为

$$n = c(\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}) V = 0.202$$

$$\text{所以 } w(\text{MnO}_2)/\% = \frac{0.202 \times \frac{86.94}{2}}{1.200} \times 100 = 73.17$$

11. 自溶解氧瓶中吸取已将溶解氧 DO 固定的某地面水样 100 mL, 用 $0.0102 \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至淡黄色, 加淀粉指示剂, 继续用同浓度

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至蓝色刚好消失,共消耗 9.82 mL。求该水样中溶解氧 DO 的含量($\text{mg O}_2/\text{L}$)。

$$\begin{aligned}\text{解: } \rho(\text{DO})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V \times 8 \times 1\,000}{V(\text{水})} = \\ &= \frac{0.010\,2 \times 9.82 \times 8 \times 1\,000}{100} = 8.01\end{aligned}$$

12. 取某含硫化物工业废水 100 mL(同时取蒸馏水 100 mL 作空白),用乙酸锌溶液固定,过滤,其沉淀连同滤纸转入碘量瓶中,加蒸馏水 50 mL 及 10.00 mL 碘标准溶液和硫酸溶液,放置 5 min,用 0.050 0 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定,水样和空白分别用去 1.20 mL 和 3.90 mL。求该废水中硫化物的含量(S^{2-} , mg/L 表示)。

$$\begin{aligned}\text{解: } \rho(\text{硫化物})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times (V_{\text{空白}} - V_{\text{测}}) \times M(\text{S}^{2-}) \times 1\,000}{V(\text{水样})} = \\ &= \frac{0.050\,0 \times (3.90 - 1.20) \times 16 \times 1\,000}{100} = 21.6\end{aligned}$$

吸收光谱法习题及解答

一、思考题

1. 什么是朗伯-比尔定律? 摩尔吸收系数的物理意义是什么? 它与吸收系数、比吸收系数和灵敏度指数有何关系?

答: 朗伯-比尔定律即 $A = \epsilon cL$, ϵ 为摩尔吸收系数,其物理意义是当溶液的浓度为 1 mol/L,样品溶液光程为 1 cm 时的吸光度值,即 $\epsilon = \frac{A}{cL}$,单位为 $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。它与吸收系数 a ,比吸收系数 $A_{\text{cm}}^{1\%}$ 和灵敏度 S 的关系分别为:
 $a = \frac{\epsilon}{M}$, $A_{\text{cm}}^{1\%} = \frac{10\epsilon}{M}$, $S = \frac{M}{\epsilon}$, 其中 M 为吸光物质的摩尔质量(g/mol)。

2. 什么是吸收光谱中特征吸收曲线与最大吸收峰 λ_{max} ,它们在水质分析中有何意义?

答: 吸收光谱曲线上有起伏的峰谷时称为特征吸收曲线。

吸收曲线上最大吸收峰对应的波长,用 λ_{max} 表示,即最大吸收峰 λ_{max} 。

特征吸收曲线常作为定性的依据。在 λ_{max} 处测定吸光度,灵敏度最高,是定量分析的依据,通常选用 λ_{max} 作为测定水样中某组分的工作波长,在 λ_{max} 处,通过测定溶液的吸光度值,求得水样中被测定组分的含量。

3. 什么是吸收光谱(曲线)? 什么是标准曲线? 它们有何实际意义?

答: 物质对不同波长的光有不同的吸收,如果以不同波长的光依次射入被测溶液,并测出不同波长时溶液的透光率或吸光度,然后以波长为横坐标,以

透光率或吸光度为纵坐标作图所得的曲线称为吸收光谱曲线。

以吸光度 A 为纵坐标,以浓度为横坐标作图,便得到一条过原点的直线,这条直线称为标准曲线。

吸收光谱曲线有起伏的峰谷时,可作为定性分析的依据。吸收光谱曲线的形状与溶液中的浓度无关,根据其形状可为被测物质选择定量分析用的工作波长。

4. 分光光度法的特点有哪些?

答:分光光度法的特点有:

(1) 入射光是纯度较高的单色光。标准曲线直线部分范围更大。方法的灵敏度,准确度都较高。

(2) 由于入射光的波长范围扩大了,测量范围扩大了。

(3) 由于可任意选取某种波长的单色光在一定条件下,利用吸光度的加和性,可同时测定水样中两种或两种以上的物质组分含量。

5. 简单阐述分光光度计的结构和工作原理。

答:分光光度计由光源、棱镜、吸收池、检测器这些元件构成。

下面以单光束分光光度计为例说明其工作原理。光源发出的连续辐射能由凹面镜及平面镜反射,集中于狭缝,通过狭缝集于准直镜,再反射于石英棱镜,复合光为棱镜所色散,形成连续光谱。通过棱镜可选择所需波长,再由准直镜反射至狭缝射入样品溶液吸收池,透过光电管,产生光电流,再经放大,使电流计偏转,然后调节滑线电阻即转动读数电位器来改变补偿电压,使电流指针重新归零,读数电位器上的读数,以吸光度表示。样品溶液的吸光度值与样品溶液组分的含量或浓度成正比。因此,可测定待测组分的浓度或含量。

6. 吸收光谱法的基本定量方法有哪些?

答:吸收光谱法定理的基本方法有:

(1) 绝对法。由 $c = \frac{A}{\epsilon l}$,求得样品溶液的含量或浓度。

(2) 标准对照法。 $c_{\text{样}} = \frac{A_{\text{样}}}{A_{\text{标}}} \cdot c_{\text{标}}$ 。

(3) 比吸收系数法。 $\text{药物含量}/\% = \frac{E_{1\text{cm}}^{1\%}(\text{样})}{E_{1\text{cm}}^{1\%}(\text{标})} \times 100$ 。

(4) 标准曲线法。绘制标准曲线,在标准曲线上查出样品溶液对应的含量或浓度。

(5) 最小二乘法,建立吸光度 A 与浓度 c 之间的回归方程。只要测得样品溶液的吸光度 A ,就可估计相应的样品溶液浓度 c 。

(6) 解联立方程法,根据吸光度的加和性,解联立方程求得混合物中各组

分的含量。

(7) 示差分光光度法。

7. 示差分光光度法与普通分光光度法有何异同?

答: 示差分光光度法与普通分光光度法的区别有:

(1) 普通分光光度法以空白溶液或纯溶剂作参比, 而示差分光光度法用较样品溶液浓度稍低或高的溶液作参比。

(2) 普通分光光度法只适用于微量组分的分析; 而方差分光光度法不仅适用于痕量组分的分析, 而且更适用于高含量组分的分析, 扩大了测量范围。

(3) 普通分光光度法灵敏度高, 但误差较大, 一般在百分之几; 而示差分光光度法是充分利用仪器的灵敏度, 扩展了读数的标尺, 大大提高了读数的准确性。因而提高了方法的准确度。

示差分光光度法与普通分光光度法的相同处有:

原理都是朗伯-比尔定律; 都可用标准曲线法分析。

二、习题

1. 有一溶液在 $\lambda_{\max} = 310 \text{ nm}$ 处的透光率为 87%, 在该波长时的吸光度值是多少?

$$\text{解: } T = \frac{I_t}{I_0} = 87\%, A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{100}{87} = 0.06$$

2. 用邻二氮菲光度法测定水中 Fe^{2+} , 其含量为 0.39 mg/L , 比色皿为 3 cm , 在 $\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}$ 处测得吸光度 $A = 0.23$ 。假设显色反应进行很完全, 计算摩尔吸收系数 ϵ 。

$$\text{解: } \epsilon / [\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}] = \frac{A}{cL} = \frac{0.23}{\frac{0.39}{55.85} \times 10^{-3} \times 3} = 1.1 \times 10^4$$

3. 某有色配合物的 0.0010% 水溶液在 510 nm 处, 用 3 cm 比色皿测得吸光度 $A = 0.57$ 。已知其摩尔吸收系数为 $2.5 \times 10^3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。求该有色配合物的摩尔质量。

$$\begin{aligned} \text{解: } c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{A}{\epsilon L} = \frac{0.57}{2.5 \times 10^3 \times 3} = 7.6 \times 10^{-5} \\ M / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) &= \frac{m}{n} = \frac{1000 \times 0.0010\%}{7.6 \times 10^{-5}} = 131.58 \end{aligned}$$

即该有色配合物的摩尔质量为 131.58 g/mol 。

4. 已知某水溶液 25.00 mL 中含某化合物 1.90 mg , 在 $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$ 处, 用 1 cm 比色皿测定吸光度 $A = 1.2$, 其摩尔吸收系数为 1.58×10^3 , 求该化合物的摩尔质量是多少?

$$\text{解: } c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{A}{\epsilon L} = \frac{1.2}{1.58 \times 10^3 \times 1} = 7.6 \times 10^{-4}$$

$$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{m}{n} = \frac{m}{cV} = \frac{1.9 \times 10^{-3} \times 1.58 \times 10^3}{1.2 \times 25.00 \times 10^{-3}} = 100.07$$

5. 已知苯胺的 $\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 1430$ 。有一含苯胺水样, 在 1 cm 比色皿中测得吸光度为 0.52, 问该水样中苯胺的含量为多少(mg/L 表示)?

$$\text{解: } c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{A}{\epsilon L} = \frac{0.52}{1430 \times 1} = 3.636 \times 10^{-4}$$

所以苯胺的含量(mg/L) 为 $3.636 \times 10^{-4} \times 92.118 \times 10^3 = 33.49$

6. 某地面水水样中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与纳氏试剂作用生成黄棕色胶态配合物, 在明胶和聚乙烯醇保护下形成分散液体, 375 nm 处 $\epsilon_{375} = 6.3 \times 10^3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 如水样中的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 用 1 cm 比色皿测得 $A_{375} = 0.42$ 。计算水样中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的含量(mg/L 表示)。

$$\text{解: } c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{A}{\epsilon L} = \frac{0.42}{6.3 \times 10^3 \times 1} = 6.6667 \times 10^{-5}$$

所以 $\text{NH}_4 - \text{N}$ 的含量(mg/L) 为

$$6.6667 \times 10^{-5} \times 17.03 \times 10^3 = 1.13 \times 10^{-3}$$

7. 取一定体积含铁废水, 用邻二氮菲光度法, 在 $\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}$ 处, 用 1 cm 比色皿测得吸光度 $A = 0.15$ 。同时另取同体积水样, 加 1 mL 盐酸羟胺溶液, 混匀后, 再按上法测得吸光度 $A = 0.21$ 。求该水样中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和总铁的含量(mg/L 表示)。

$$\text{解: } \rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0.15}{1.1 \times 10^4 \times 1} \times 55.85 \times 1000 = 0.76$$

$$\rho(\text{Fe}_{\text{总}})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0.21}{1.1 \times 10^4 \times 1} \times 55.85 \times 1000 = 1.07$$

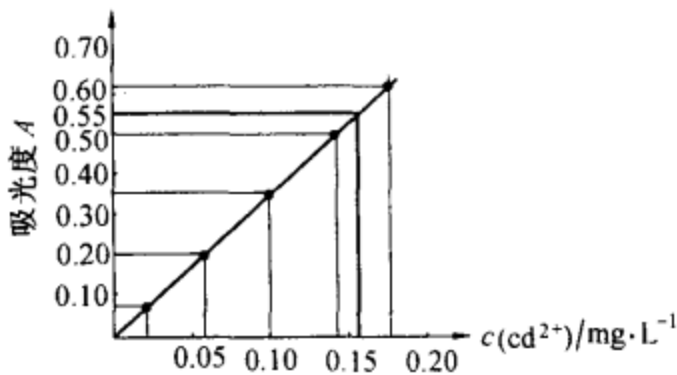
$$\rho(\text{Fe}^{3+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 1.07 - 0.76 = 0.31$$

所以该水样中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 总铁的含量分别为 0.76 mg/L、0.31 mg/L 和 1.07 mg/L。

8. 用双硫腙氯仿萃取光度法, 测定氰化镀镉漂洗水中 Cd^{2+} 。取 Cd^{2+} 标准贮备液(1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 和 9.0 mL 配制一系列标准溶液, 定容至 50 mL, 在 $\lambda_{\max} = 518 \text{ nm}$ 处测定对应的吸光度值 A , 数据见下表。取水样 5.00 mL, 在同样条件下测得吸光度 $A = 0.55$ 。请绘制标准曲线并查出水样中 Cd^{2+} 的含量(mg/L 表示)。

Cd^{2+} 标准溶液 /mL	0.0	1.0	3.0	5.0	7.0	9.0
吸光度 A	0.0	0.07	0.20	0.36	0.50	0.62

解:



$\rho(\text{Cd}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.0	0.02	0.06	0.10	0.14	0.18
吸光度 A	0.0	0.07	0.20	0.36	0.50	0.62

绘制标准曲线,查得 $A = 0.55$ 时,则

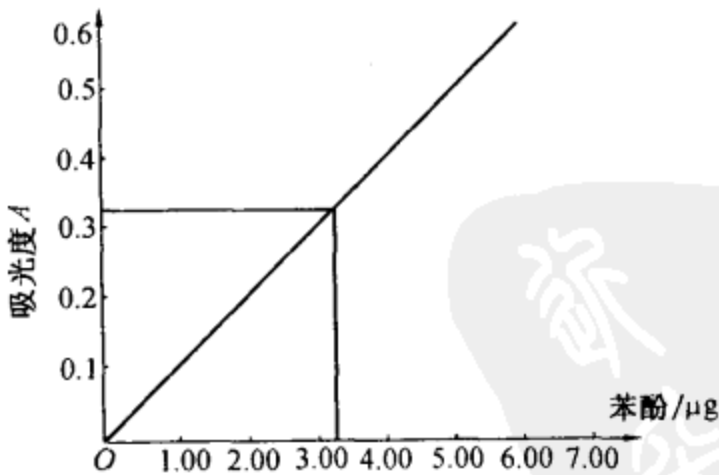
$$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.157$$

$$\frac{0.157 \times 50}{5.00} = 1.57 \text{ mg/L}$$

9. 用 4 - 氨基安替比林萃取分光光度法测定水中的苯酚。分别取不同体积的苯酚标准溶液($1.00 \mu\text{g/mL}$) 于 500 mL 分液漏斗中,加水至 250 mL。加显色剂等试剂,用氯仿萃取后,氯仿萃取液放入 2 cm 比色皿中,在 460 nm 处测得吸光度 A 列于下表。取水样 50 mL,用水稀释至 250 mL,同样条件下测得吸光度 $A = 0.32$ 。请以苯酚的绝对含量(μg) 为横会标,以对应吸光度 A 为纵坐标绘制标准曲线,并求出水样中苯酚的含量(mg/L 表示)。

苯酚标准溶液 /mL	0.0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00
吸光度 A	0.0	0.048	0.096	0.298	0.500	0.660

解:



苯酚质量 / μg	0.0	0.5	1.00	3.00	5.00	7.00
吸光度 A	0.0	0.048	0.096	0.298	0.500	0.660

按以上数据绘制标准曲线,查得 $A = 0.32$ 时,苯酚的绝对含量为 $3.3 \mu\text{g}$,则水样中苯酚的含量为

$$\rho(\text{苯酚})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{3.3 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 0.066$$

10. 用分光光度法同时测定水样中 MnO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的含量。用 1 cm 比色皿在 $\lambda_1 = 440 \text{ nm}$ 处测得水样吸光度 $A = 0.365$, 在 $\lambda_2 = 545 \text{ nm}$ 处测得吸光度 $A = 0.682$ 。又经测定得 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的 $\epsilon_{\lambda_1 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 370$, $\epsilon_{\lambda_2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 11$; MnO_4^- 的 $\epsilon_{\lambda_1 \text{MnO}_4^-} = 93$, $\epsilon_{\lambda_2 \text{MnO}_4^-} = 2350$, 计算水样中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 MnO_4^- 的量浓度各是多少 (mol/L)?

解:

$$A_1 = \epsilon_1 L c(\text{MnO}_4^-) + \epsilon'_1 L c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$A_2 = \epsilon_2 L c(\text{MnO}_4^-) + \epsilon'_2 L c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

代入数据得

$$93 \times c(\text{MnO}_4^-) + 370 \times c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.365$$

$$2350 \times c(\text{MnO}_4^-) + 11 \times c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.682$$

解得

$$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 9.15 \times 10^{-4}$$

$$c(\text{MnO}_4^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 2.86 \times 10^{-4}$$

即 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 MnO_4^- 的浓度分别为 $9.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 和 $2.86 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

电化学分析法习题及解答

一、思考题

1. 参比电极和指示电极的作用是什么?

答: 指示电极电势随溶液中被测离子的活度或浓度的变化而改变, 参比电极的电势恒定不变, 把这两个电极共同浸入被测溶液中构成原电池, 通过测定原电池的电极电势, 可求得被测溶液的离子活度或浓度。

2. 直接电位法和电位滴定法的特点是什么?

答: 直接电位分析法的特点: 根据测得电池的电极电势数值来确定被测离子的浓度。

电位滴定法的特点: 向水样中滴加能与被测物质进行化学反应的滴加剂, 根据反应达到化学计量点时被测物质浓度的变化所引起电极电势的“突跃”来确定滴定终点; 根据滴定剂的浓度用量, 求出水样中被测物质的含量和浓度, 它不受水样的浑浊、颜色或缺乏合适的指示剂而进行的限制; 不论酸碱滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定、配位滴定等都适用, 要求被测物质浓度大于 10^{-3} mol/L 。

3. 玻璃电极使用之前为什么必须在蒸馏水中浸泡 24 h 以上?

答:由于玻璃电极对 H^+ 的传感不灵敏,使用之前要在纯蒸馏水中浸泡 24 h 以上再用。这样一方面,使玻璃电极的薄膜表面形成一层水合硅胶。另一方面,玻璃电极的薄膜内外表面的结构,性质常有些差别或不对称,由此引起一定的电势差称为不对称电势,浸泡使其不对称电势减少并达到稳定。

4. 直接电位法测定水样的 pH 时,为什么用 pH 标准缓冲溶液标定 pH 计?

答:在公式 $pH = \frac{\varphi_{\text{电池}} - K}{0.059}$ 中, K 除包括 $\varphi_{\text{膜}}$ 和 $\varphi(\text{AgCl}/\text{Ag})$ 常数外,还包括难以测量和计算的 $\varphi_{\text{不对称}}$ 和 φ_L , 不可能直接计算出 pH 值来,所以要以一个已确定的标准溶液 pH 值为基准,通过比较被测水样和标准缓冲溶液两个工作电池的电极电势来计算水样的 pH 值。

5. 离子选择电极的膜电势的数学表达式中各参数的物理意义是什么?

答: $\varphi_{\text{膜(总)}} = \varphi_A + \varphi_B + \varphi_D$, φ_A 是内部溶液与薄膜界面间的相界电势; φ_B 是外部溶液与薄膜界面间的相界电势; φ_D 是玻璃薄膜的扩散电势。

6. 在水质分析中,下列各电位滴定,应选择何种指示电极和参比电极?

- (1) HCl 滴定碱度
- (2) AgNO_3 滴定 Cl^-
- (3) EDTA 滴定 Ca^{2+}
- (4) AgNO_3 滴定 CN^-
- (5) KMnO_4 滴定 Fe^{2+}

答:(1) 指示电极采用玻璃电极,参比电极采用饱和甘汞电极。

(2) 指示电极采用氯离子选择电极,参比电极采用玻璃电极或双液接参比电极。

(3) 指示电极采用钙离子选择电极,参比电极采用银电极。

(4) 指示电极采用银电极,参比电极采用饱和甘汞电极。

(5) 指示电极采用铂电极,参比电极采用饱和甘汞电极。

7. 电导法在水质分析中的应用有哪些?

答:(1) 检验水质的纯度。

一般用电导率大小检验蒸馏水、去离子水或超纯水的纯度。

(2) 判断水质状况

通过电导率的测定可初步判断天然水和工业废水被污染的状况。

(3) 估算水中溶解氧

利用某些化合物和水中溶解氧发生反应而产生能导电的离子成分,从而可以测定溶解氧。

(4) 估计水中可滤残渣(双溶解性固体)的含量。

还可以利用电导滴定法测定稀溶液中的离子浓度。

二、习题

1. 用玻璃电极测定水样 pH 值。将玻璃电极和另一参比电极浸入 pH = 4 的标准缓冲溶液中,组成的原电池的电极电势为 -0.14 V;将标准缓冲溶液换成水样,测得电池的电极电势为 0.03 V,计算水样的 pH 值。

解: $\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{电池}} - K}{0.059}$, 当 pH = 4 时, $\varphi_{\text{电池}} = -0.14$, $K = \varphi - 0.059$, 则

$$\text{pH} = -0.14 - 0.059 \times 4 = -0.376$$

$\varphi_{\text{电池}} = 0.03$ V 时,水样的 pH 值为

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{电池}} - K}{0.059} = \frac{0.03 + 0.376}{0.059} = 6.9$$

2. 用膜电极测定水样中 Ca^{2+} 的量浓度。将 Ca^{2+} 离子膜电极和另一参比电极浸入 0.010 mol/L 的 Ca^{2+} 溶液中,测得的电极电势为 0.250 V。将 Ca^{2+} 标准溶液换成水样,测得的电极电势为 0.271 V。如两种溶液的离子强度一样,求算水样中 Ca^{2+} 的浓度(mol/L)。

$$\begin{aligned} \text{解: } \text{p}C_{\text{样}} &= \text{p}C_{\text{标}} + \frac{(\varphi_{\text{池样}} - \varphi_{\text{池标}}) \cdot n}{0.059} = \\ &= -\lg 0.010 + \frac{(0.271 - 0.25) \times 2}{0.059} = 2.712 \end{aligned}$$

所以 $c_{\text{样}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 10^{-2.712} = 1.9 \times 10^{-3}$, 即 Ca^{2+} 浓度为 1.9×10^{-3} mol/L。

3. 将钙离子选择电极和一参比电极浸入 100 mL 含 Ca^{2+} 水样中,测得电池的电极电势为 0.415 V。加入 3 mL 0.145 mol/L 的 Ca^{2+} 标准溶液,测得电势为 0.430 V,计算 Ca^{2+} 的量浓度(mol/L)。

$$\begin{aligned} \text{解: } \text{p}C_{\text{样}} &= \text{p}C_{\text{标}} + \frac{(\varphi_{\text{池样}} - \varphi_{\text{池标}}) \cdot n}{0.059} = \\ &= -\lg 0.145 + \frac{(0.415 - 0.430) \times 2}{0.059} = 0.3302 \end{aligned}$$

所以 $c_{\text{样}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 10^{-0.3302} = 0.47$ 。

4. 请由表 7.3 的数据,计算原始溶液中 Cl^- 的量浓度是多少? 估算下计量点时的电极电位是多少?

解: $\Delta\varphi^2/\Delta V^2 = 0$ 时,所对应的 AgNO_3 溶液的体积为终点体积。

由表 7.3, $\Delta\varphi^2/\Delta V^2$ 比值在 -2 800 ~ 2 700 之间,所对应的 AgNO_3 溶液体积数在 11.30 ~ 11.40 之间,用内插法算出对应于 $\Delta\varphi^2/\Delta V^2 = 0$ 时的体积 V 为

$$\begin{aligned} \frac{V - 11.30}{11.40 - 11.30} &= \frac{0 - 2700}{-2800 - 2700} \\ V/\text{mL} &= 11.30 + 0.1 \times \frac{2700}{2700 + 2800} = 11.35 \end{aligned}$$

所以 $c(\text{Cl}^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{11.35 \times 0.1}{10.0} = 0.1135$

用内插法算出计量点时的电极电位,即

$$\frac{\varphi - 250}{303 - 250} = \frac{0 - 2700}{-2800 - 2700}$$

$$\varphi/V = 250 + 53 \times \frac{2700}{2700 + 2800} = 276.0$$

5. 氟离子选择电极(-)和参比电极(+)放入 0.001 mol/L 的氟离子溶液中,测得电极电势为 0.159 V;改用含氟离子水样测得电极电势为 -0.212 V,如果保持溶液的离子强度固定,计算水样中 F^- 的浓度(mol/L)?

$$\text{解: } pC_{\text{样}} = pC_{\text{标}} + \frac{(\varphi_{\text{池样}} - \varphi_{\text{池标}}) \cdot n}{0.059} = 3 + \frac{0.212 - 0.159}{0.059} = 3.898$$

所以, $c_{\text{样}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 10^{-3.898} = 1.26 \times 10^{-4}$, 即 F^- 浓度为 $1.26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

6. 下列体系中电位滴定至计量点时的电池电极电势为多少?(饱和甘汞电极为负极(-), $\varphi_{\text{甘}} = 0.2415 \text{ V}$)

(1) 在 1 mol/L HCl 介质中,用 Ce^{4+} 滴定 Sn^{2+} 。

(2) 在 0.5 mol/L HCl 介质中,用 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 滴定 Fe^{2+} 。

解:(1) $\varphi^{\ominus'}(\text{Ce}^{4+}) = 1.28 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus'}(\text{Sn}^{2+}) = 0.14 \text{ V}$, 所以正极电势为

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1 \varphi_1^{\ominus'} + n_2 \varphi_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2} = \frac{1 \times 1.28 + 2 \times 0.14}{1 + 2} = 0.52$$

由题意知负极电势为

$$\varphi_{\text{甘}} = 0.2415 \text{ V}$$

计算得:电池电极电势为

$$0.52 - 0.2415 = 0.278 \text{ V}$$

(2) $\varphi^{\ominus'}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.97 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus'}(\text{Fe}^{2+}) = 0.72 \text{ V}$

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{6 \times 0.97 + 1 \times 0.72}{1 + 6} = 0.93 \text{ V}$$

则电池电极电势为

$$0.93 - 0.2415 = 0.693 \text{ V}$$

7. 下列电池

(-) $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{CrO}_4^{2-} (2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}) ||$ 饱和甘汞电极(+)

测得 $\varphi_{\text{池}} = -0.272 \text{ V}$, 计算 Ag_2CrO_4 的 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ 。

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \quad \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} = 0.7995 \text{ V} \quad \varphi_{\text{甘}} = 0.2438 \text{ V}$$

解: $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c(\text{Ag}^+)^2 c(\text{CrO}_4^{2-})$, $c(\text{CrO}_4^{2-})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 2.5 \times 10^{-2}$

$$\varphi_{\text{池}}/V = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{甘}} - \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}), \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varphi_{\text{甘}} - \varphi_{\text{池}} = 0.5158$$

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})/V = \varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \lg c(\text{Ag}^+)$$

$$\lg c(\text{Ag}^+) = \frac{\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})}{0.059} =$$

$$\frac{0.5158 - 0.7995}{0.059} = -4.808$$

$$c(\text{Ag}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 10^{-4.808} = 1.556 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c(\text{Ag}^+)^2 c(\text{CrO}_4^{2-}) =$$

$$1.556^2 \times 10^{-10} \times 2.5 \times 10^{-2} = 6.0 \times 10^{-12}$$

8. 以 $\text{Ag} - \text{AgCl}$ 电极为指示电极(+), 饱和甘汞电极为负极(-), 用 $0.1000 \text{ mol/L AgNO}_3$ 溶液滴定 $50.0 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液, 计算计量点时和计量点前、后相差 0.1 mL 时指示电极和电池的电极电势各为多少?

解: 计量点时 $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}$, 则

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})/\text{V} = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \lg c(\text{Ag}^+) =$$

$$\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \lg \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} =$$

$$0.7995 + 0.059 \lg \sqrt{1.77 \times 10^{-10}} = 0.512$$

$$\varphi_{\text{池}}/\text{V} = \varphi_+ - \varphi_- = 0.512 - 0.2438 = 0.268$$

计量点前 0.1 mL 时, 则有

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{\frac{0.1000 \times 0.1}{50.0 + 49.9}}$$

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})/\text{V} = 0.7995 + 0.059 \lg \frac{1.8 \times 10^{-10}}{\frac{0.1000 \times 0.1}{50.0 + 49.9}} = 0.461$$

$$\varphi_{\text{池}}/\text{V} = \varphi_+ - \varphi_- = 0.461 - 0.2438 = 0.217$$

计量点后 0.1 mL 时, 则有

$$c(\text{Ag}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0.1000 \times 0.1}{50.0 + 50.1}$$

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})/\text{V} = 0.7995 + 0.059 \lg \frac{0.1000 \times 0.1}{50.0 + 50.1} = 0.563$$

$$\varphi_{\text{池}}/\text{V} = \varphi_+ - \varphi_- = 0.563 - 0.2438 = 0.319$$

即计量点时和计量点前后相差 0.1 mL 时指示电极和电池的电极电势分别为: 0.512 V 、 0.268 V 、 0.461 V 、 0.217 V 、 0.563 V 、 0.319 V 。

气相色谱法和原子吸收光谱法习题及解答

一、思考题和习题

1. 色谱流出曲线、保留时间、峰高、原子化器、色谱柱。

答: 色谱流出曲线: 分离后的单组分先后进入检测器, 检测器将被测物质

的浓度或质量的变化转变为一定的电信号,经放大器后在记录器上记录下来,所记录的电信号-时间曲线即色谱流出曲线。

保留时间:流动相携带组分穿过柱长所需的时间称为保留时间,用 t_R 表示。

峰高:色谱峰顶到基线的垂直距离。

原子化器:是原子吸收分光光度计的“心脏”部分。它的作用是使水样中被测组分的各种型体在高温分解作用下变成基态原子。

色谱柱:分离过程是在色谱柱中进行的,色谱柱是气相色谱仪的最重要部件,是气相色谱的“心脏”部分,有填充色谱柱和毛细管柱两种柱型。

2. 气相色谱法分离的基本原理是什么?

答:水样由载气携带进入色谱柱时,立即被固定相所吸附(GSC)或溶解(GLC)。载气不断流过固定相,吸附或溶解的被测组分又被脱附或挥发到流动相中,脱附或挥发的组分随着载气继续前进,又可被前面的固定相(吸附剂或固定相)所吸附或溶解。随着载气的流动,被测组分在两相间进行反复多次的吸附-脱附或溶解-挥发过程。由于被测物中各个组分的性质不同,它们在固定相中的吸附或溶解能力就不同,较难被吸附或溶解度小的组分,就易被脱附或挥发,逐渐走在前面,停留在柱中的时间就短些;而容易被吸附或溶解度大的组分,就走在后面,停留在柱中的时间就长些,经过一定时间,水样的各个组分,就彼此分离而先后流出色谱柱。

3. 简述原子吸收光谱法测定水中金属元素的基本原理。

当金属盐溶液雾化并引入原子化器中,由于高温离解,金属元素变成原子状态,并处于基态。这些原子吸收火焰的热能或适当波长的辐射能,上升到高能态,即处于激发态。激发态原子又很快回到基态,并以光的形式放出能量。各种元素的原子从基态到第一激发态所吸收的谱线为共振吸收线;从第一激发态回到基态所放出的一定频率的谱线为共振发射线。由于各种元素的原子结构和外层电子排布不同,各种元素的共振线各有其特征,称为元素的特征谱线。原子吸收光谱主要应用的是共振吸收线。定量分析的依据是 $A = kC$ 。

4. 举例说明在水质分析中如何选用 ECD、TCD、FID 和 PPD 检测器。

ECD 主要用于含有卤素、O、S、N、P 等电负性原子或基团的有机化合物的测定。

在水质分析中,ECD 常用于饮用水氯消毒中产生的氯仿等有机氯化物、水中残留农药(如六六六等),废水中的三氯乙醛、硝基苯、氯苯等含量的测定。

TCD 应用最广泛、灵敏度适中。适用于常量分析及含量为 10^{-6} 数量级以上的组分的分析。

FID 只对含碳有机物产生信号,主要用于有机物的分析。

FPD 是一种对硫、磷化合物有高选择性和高灵敏度的检测器。

5. 气相色谱法的定性方法:

- (1) 利用保留时间或保留体积定性;
- (2) 利用相对保留值定性;
- (3) 利用峰高增加法定性;
- (4) 与其他仪器配合定性,联用技术中应用最广泛的是气相色谱与质谱的联用。

气相色谱法的定量方法:

(1) 标准曲线法,又称外标法。绘制标准曲线,然后以同样体积取被分析水样,在标准曲线上查出水样中被测组分的浓度或含量。

(2) 归一化法,若水样中有 n 个组分,进样量为 w ,则 i 组分的质量分数为

$$P_i/\% = \frac{m_i}{w} \times 100\% = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \cdots + A_n f_n} \times 100$$

其中 A_i 为 i 组分的峰面积; f_i 为 i 组分的校正因子。

(3) 内标标准曲线法。绘制内标标准曲线,并在内标标准曲线查出样品溶液中被测组分的含量或浓度。

6. 测定 A、B、C、D 四种物质的峰面积校正因子,以 B 作标准物质。称取四种物质,混合后进样,分别求出对应峰面积,数据如下表。求算其相对校正因子 $f_{i/s}$ 。

物 质	A	B	C	D
质量 /mg	12.150	13.580	5.301	51.185
峰面积 /mm ²	59.212	70.121	27.01	296.55

解: $\frac{m_i}{m_s} = \frac{A_i f_i}{A_s f_s}$, B 为标准物质,所以

$$f_{A/s} = \frac{f_A}{f_s} = \frac{m_A A_s}{A_A m_s} = \frac{12.150 \times 70.121}{59.212 \times 13.580} = 1.06$$

$$f_{B/s} = 1$$

$$f_{C/s} = \frac{m_C A_s}{A_C \cdot m_s} = \frac{5.301 \times 70.121}{27.01 \times 13.580} = 1.01$$

$$f_{D/s} = \frac{m_D A_s}{A_D \cdot m_s} = \frac{51.185 \times 70.121}{296.55 \times 13.580} = 0.89$$

即 A、B、C、D 的相对校正因子分别为 1.06、1.00、1.01、0.89。

7. 用气相色谱法测定水中 A、B 和 C 三种物质(假设水中不含其他物质)。

其相对校正因子 $f_{i/s}$ 和对应的峰面积数据如下表,用归一化法求算水中 A、B、C 三种组分的含量(%)。

组 分	A	B	C
$f_{i/s}$	1.00	1.65	1.75
峰 面 积	1.50	1.01	2.28

解: $P_i/\% = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + A_3 f_3} \times 100$, 所以

$$P_A/\% = \frac{A_A f_{A/S}}{A_A f_{A/S} + A_B f_{B/S} + A_C f_{C/S}} \times 100 = \frac{1.00 \times 1.50}{1.00 \times 1.50 + 1.65 \times 1.01 + 1.75 \times 2.28} \times 100 = 20.96$$

$$P_B/\% = \frac{1.65 \times 1.01}{1.00 \times 1.50 + 1.65 \times 1.01 + 1.75 \times 2.28} = 23.29$$

$$P_C/\% = \frac{1.75 \times 2.28}{1.00 \times 1.50 + 1.65 \times 1.01 + 1.75 \times 2.28} = 55.75$$

即 A、B、C 三种组分的含量分别为:20.96%、23.29%、55.75%。

第二节 客观题及解答

水质指标

水质指标表示水中杂质的种类和数量,它是判断水污染程度的具体衡量尺度。包括物理指标、化学指标和微生物指标。

例:下面哪一项不是化学指标:

- A. TOC B. COD C. 溶解氧 D. 余氯

答案:D

准确度和精密度

准确度:指测定结果与真实值接近的程度。在水处理分析实践中,通常用“回收率”表示方法的准确度。

$$\text{回收率}/\% = \frac{\text{加标水样测定值} - \text{水样测定值}}{\text{加标量}} \times 100$$

精密度:指各次测定结果的相互接近程度。水分析化学中常用相对标准偏差又称变异系数 $C_V\%$ 来表示,即

$$C_V/\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

其中, S 为有限测量的标准偏差。

(1)回收率是用来表示分析方法的:

A. 准确度 B. 精密度 C. 变异系数 D. 上述说法均不正确

答案: A

(2) 测定某废水中的 COD(mg/L) 十次结果分别为: 50.0、49.2、51.2、48.9、50.5、49.7、51.2、48.8、49.7、49.5, 则测定结果的精密度为(以 $C_v\%$ 表示):

A. $\pm 1.34\%$ B. $\pm 1.73\%$ C. $\pm 5.18\%$ D. $\pm 13.27\%$

答案: B

滴定度

滴定度是指 1 mL 标准溶液相当于被测组分的质量, 用 $T_{x/y}$ 表示。

例: 已知 AgNO_3 标准溶液对 Cl^- 的滴定度 $T(\text{Cl}^-/\text{AgNO}_3) = 0.00354 \text{ g/mL}$, 如用 AgNO_3 标准溶液滴定水样中 Cl^- 时, 消耗 21.50 mL 时, 则水样中 Cl^- 含量为:

A. 0.07622 g B. 0.00585 g C. 0.000165 g D. 0.003545 g

答案: A

浓度与 mg/L 或 ppm、ppb 的关系

单位体积内所含溶质的量, 以 mol/L 或 mmol/L 表示。

在水质分析中还常用 mg/L 或 ppm、ppb 表示, 他们具有以下关系:

$$\text{ppm(按质量)} = \frac{\text{mg/L}}{\text{相对密度}}$$

$$1 \text{ ppm} = 10^3 \text{ ppb}$$

例: 吸取 0.1000 mg/mL Zn^{2+} 标准溶液 5.00 mL, 移入 1 L 容量瓶中, 并稀释至刻度, 再取此溶液 2.00 mL, 移入另一容量瓶中并稀释至 1 L, 则此最后溶液中 Zn^{2+} 的浓度是:

A. 0.50ppm B. 1.00ppb C. 1.00ppm D. 0.50ppb

答案: B

酸碱定义

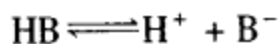
凡给出质子的物质是酸, 能接受质子的物质是碱。即可获得质子又可给出质子属酸碱两性物质。

例: 按质子理论, NaH_2PO_4 是

A. 碱性物质 B. 中性物质 C. 两性物质 D. 酸性物质

答案: C

共轭酸碱



酸 共轭碱

例: HPO_4^{2-} 的共轭碱是:

A. H_2PO_4^- B. PO_4^{3-} C. H_3PO_4 D. OH^-

答案: B

酸碱强度

酸的强度取决于 H^+ 给予水分子的能力, 而碱的强度则是从 H_2O 夺取 H^+ 的能力。通常用酸碱在水中的离解常数 K_a 和 K_b 表示它们的强度。

$$\text{p}K_a = -\lg K_a, \text{p}K_b = -\lg K_b$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

例: 已知 NH_3 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, 则 NH_4^+ 的 K_a 是:

A. 9.25

B. 5.6×10^{-10} C. 1.00×10^{-14} D. 4.24×10^{-3}

答案: B

区分效应和拉平效应

将不同强度的酸被溶剂拉平到溶剂质子的水平的效应称为溶剂的拉平效应。

由于溶剂接受质子能力不同而使溶于其中的酸呈现不同强度称为溶剂的区分效应。

(1) 已知 HCl 和 HAc 的水溶液 K_a 分别为 $K_a \gg 1.0$ 和 $K_a = 1.7 \times 10^{-5}$, 产生这种差别的原因是:

A. 溶剂的拉平效应 B. 溶剂的区分效应 C. 盐效应 D. 酸效应

答案: B

(2) HCl 和 HAc 在 H_2O 中是两种强度不同的酸, 在液氨 (NH_3) 中, 则表现出相同的强度, 这是因为接受质子的能力:

A. $\text{NH}_3 \approx \text{H}_2\text{O}$ B. $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O}$ C. $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ D. $\text{HAc} < \text{H}_2\text{O}$

答案: C

指示剂的变色范围

酸碱指示剂的变色范围是: $\text{pH} = \text{p}K_i \pm 1$, 其中 $\text{pH} = \text{p}K_i$ 称为理论变色点。

例: 某酸碱指示剂的 $K_{\text{HIn}} = 1.0 \times 10^{-6}$, 则从理论上推算, 其 pH 变色范围是:

A. 5~6

B. 5~7

C. 4~8

D. 5~8

答案: B

pH 突跃范围

滴定突跃大小与滴定液和被滴定液的浓度有关。如果是等浓度的强酸、强碱相互滴定, 其滴定初始浓度减少一个数量级, 则滴定突跃范围缩小 2 个 pH 单位。

例:用 0.010 0 mol/L NaOH 滴定 0.010 0 mol/L HCl 时的 pH 突跃范围是 5.3~8.7;用 0.100 0 mol/L HCl 滴定 0.100 0 mol/L NaOH 时的 pH 突跃范围是:

- A. 4.3~8.7 B. 5.3~8.7 C. 5.3~9.7 D. 4.3~9.7

答案:D

碱度

水中的碱度指水中所含能接受质子的物质总量,即水中所有能与强酸定量作用的物质总量。

一般水中碱度主要指重碳酸盐碱度(HCO_3^-),碳酸盐(CO_3^{2-})碱度和氢氧根(OH^-)碱度。可能存在的形式有五类:

	连续滴定法	分别滴定法
1. OH^-	$P > 0, M = 0$	$V_{\text{pH}8.3} = V_{\text{pH}4.8}$
2. $\text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-}$	$P > M$	$V_{\text{pH}8.3} > \frac{1}{2} V_{\text{pH}4.8}$
3. $\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-$	$P < M$	$V_{\text{pH}8.3} < \frac{1}{2} V_{\text{pH}4.8}$
4. CO_3^{2-}	$P = M$	$V_{\text{pH}8.3} = \frac{1}{2} V_{\text{pH}4.8}$
5. HCO_3^-	$P = 0, M > 0$	$V_{\text{pH}8.3} = 0, V_{\text{pH}4.8} > 0$

(1)以甲基橙为指示剂,用 0.100 0 mol/L 溶液滴定 0.08 g 纯 Na_2CO_3 (相对分子质量为 106 g/mol)至终点,约需 HCl 溶液为:

- A. 7.5 mL B. 30.0 mL C. 15.0 mL D. 3.8 mL

答案:A

(2)今以 HCl 标准溶液滴定水中的碱度,用酚酞作指示剂滴定至终点时,消耗 15.00 mL;接着以甲基橙为指示剂滴定至终点时,又消耗 20.00 mL,则水样中的碱度有:

- A. OH^- 和 CO_3^{2-} B. CO_3^{2-} 和 HCO_3^- C. OH^- 和 HCO_3^- D. CO_3^{2-}

答案:B

(3)含有 A g Na_2CO_3 试样,以甲基橙为指示剂,用浓度为 c mol/L 的 HCl 溶液滴定,消耗 B ml, (已知 Na_2CO_3 摩尔质量为 106.0 g/mol),则 Na_2CO_3 的质量分数等于:

- A. $\frac{Bc \times 106.0}{A \times 1000} \times 100$ B. $\frac{Bc \times 106.0 \times 1000}{A} \times 100$
 C. $\frac{Bc \times 106.0}{A} \times 100$ D. $\frac{Bc \times 53.0}{A \times 1000} \times 100$

答案:D

(4) 用 HCl 标准溶液滴定 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 时, 分别以甲基橙和酚酞作指示剂, 消耗 HCl 的体积分别为 $V_{\text{甲}}$ mL 和 $V_{\text{酚}}$ mL, 则 $V_{\text{甲}}$ 与 $V_{\text{酚}}$ 的关系是:

- A. $V_{\text{甲}} < V_{\text{酚}}$ B. $V_{\text{甲}} > V_{\text{酚}}$ C. $V_{\text{甲}} = V_{\text{酚}}$ D. $V_{\text{甲}} \neq V_{\text{酚}}$

答案: B

(5) 取水样, 体积均为 50.00 mL, 用 0.100 0 mol/L HCl 溶液滴定测定碱度, 当用 $\text{pH} = 8.3$ 的指示剂滴定终点, 用去 15.20 mL, 而用 $\text{pH} = 4.8$ 的指示剂滴定至终点, 用去 24.80 mL, 则水样中碱度有:

- A. HCO_3^- , CO_3^{2-} B. CO_3^{2-} C. OH^- D. OH^- , CO_3^{2-}

答案: B

EDTA 的酸效应

由于 H^+ 的存在, 使配位剂 EDTA 参加主体反应能力降低的效应称为酸效应。

$\lg K' = \lg K - \lg \alpha_{Y(\text{H})}$, 显然 $\lg \alpha_{Y(\text{H})}$ 越小, 配合物越稳定。

例: 在 EDTA 配位滴定中, 酸效应系数越小, 则

- A. 配合物的稳定性越小 B. 配位滴定曲线的 pM 突跃范围越大
C. 配合物的稳定性越大 D. pH 值越小

答案: C

金属离子被准确滴定的条件

当 $c_M = 0.01 \text{ mol/L}$, $\lg K' \geq 8$; 而 $\lg K' = \lg K - \lg \alpha_{Y(\text{H})}$ 。

例: $\text{pH} = 3$ 时, EDTA 的酸效应系数为 $10^{10.60}$, 如果某金属离子的浓度是 0.01 mol/L, 则该离子能被准确滴定的条件为:

- A. $\lg K_{\text{稳}} \geq 16.60$ B. $\lg K_{\text{稳}} < 16.60$ C. $\lg K_{\text{稳}} \geq 18.60$ D. $\lg K_{\text{稳}} < 18.60$

答案: C

酸效应系数公式

$$\alpha_{Y(\text{H})} = \frac{c(Y)_{\text{总}}}{c(Y)}$$

例: 已知 $\text{pH} = 12$ 时, Y^{4-} 离子在 EDTA 总浓度中占 98.04%, 则酸效应系数为:

- A. 0.98 B. 98.04 C. 1.02×10^2 D. 1.02

答案: D

络合次序

按生成配合物的稳定常数的大小来排序。

例: 已知 Hg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 与 EDTA 生成配合物的稳定常数分别为: $10^{21.8}$ 、

$10^{10.96}$ 和 $10^{25.1}$, 则三种离子与 EDTA 络合的先后次序是:

- A. Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ca^{2+} B. Ca^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{3+}
C. Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} D. Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Hg^{2+}

答案:A

作为金属指示剂的条件

要求: $K_{MY} < K_{MY}$ 至少相差两个数量级。

例:在配位滴定中,若指示剂与金属离子的条件稳定常数为 K'_{MIn} , EDTA 与金属离子的条件稳定常数为 K'_{MY} , 欲使该指示剂能作为 EDTA 滴定金属离子的指示剂, 则有:

- A. $K'_{\text{MIn}}/K'_{\text{MY}} \geq 100$ B. $K'_{\text{MIn}} > K'_{\text{MY}}$
C. $K'_{\text{MIn}} = K'_{\text{MY}}$ D. $K'_{\text{MIn}}/K'_{\text{MY}} < 100$

答案:D

掩蔽

加入一种试剂,只与共存干扰离子反应,降低干扰离子的平衡浓度从而消除干扰,该试剂称为掩蔽。

常用掩蔽剂:

KCN pH > 8 Ca^{2+} Zn^{2+} Co^{2+} Hs^{2+}

$$\text{NH}_4\text{F} \quad \text{pH} = 10 \quad \text{Al}^{3+} \quad \text{Mg}^{2+} \quad \text{Ca}^{2+}$$

三乙醇胺 pH = 11 ~ 12 Fe^{3+} Al^{3+}

(1) 水样中含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ，用 EDTA 滴定法测定其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，欲消除 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的干扰，最简便的方法是：

- A. 控制酸度法 B. 沉淀分离法 C. 络合掩蔽法 D. 氧化还原掩蔽法

答案:C

(2) 在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的混合溶液中, 用 EDTA 法测定其中的 Ca^{2+} , 为了消除 Mg^{2+} 的干扰, 宜用:

- A. 沉淀掩蔽法 B. 控制酸度法 C. 络合掩蔽法 D. 氧化还原掩蔽法

答案:A

(3) 用 EDTA 滴定水中的 Ca^{2+} , 为了消除水中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的干扰, 可选用的掩蔽剂有

- A. KCN B. 三乙醇胺 C. NH_4F D. NaOH

答案:B

(4)用铬黑 T 做指示剂测定水中硬度时,如水样中有 Al^{3+} 时,为了消除干扰,需加的试剂有:

- A. NH_4F B. 三乙醇胺 C. KCN D. EDTA

答案: B

(5) 在水样中含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} , 用 EDTA 滴定法测定, 如加入 NH_4F , 则测定的是:

- A. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 的总量 B. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量
C. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的总量 D. 总硬度

答案: A

(6) 在测定水样中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 硬度时, 如果存在 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子的干扰, 为了排除干扰应加入

- A. 三乙醇胺 B. 盐酸羟胺 C. Na_2S D. KCN

答案: D

盐效应

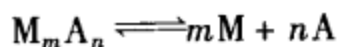
在微溶化合物的饱和溶液中, 加入其易溶强电解质而使沉淀的溶解度增大的现象。

例: AgCl 在 1 mol/L KNO_3 中比在纯水中的溶解度大, 原因是:

- A. 盐效应 B. 酸效应 C. 配位效应 D. 同离子效应

答案: A

溶解度



$$K_{\text{sp}} = c(\text{M})^m \cdot c(\text{A})^n$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{\text{sp}}}{m^m \cdot n^n}}$$

例: AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$, Ag_2CrO_4 的 $K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-12}$, 二者的溶解度有如下关系:

- A. $S_{\text{AgCl}} > S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ B. $S_{\text{AgCl}} < S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$
C. $S_{\text{AgCl}} = S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ D. 上述均不正确

答案: B

同离子效应

组成沉淀的离子为构晶离子。当向溶液中加入构晶离子而使沉淀溶解度减少的现象。

例: 25°C 时 CaCO_3 在水中的溶解度 S 为 $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 当溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 增至 0.1 mol/L 时, 此时 CaCO_3 溶解度为:

- A. $2.9 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ B. 3.8×10^{-8}
C. $5.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ D. 上述均不正确

答案: B

分步沉淀

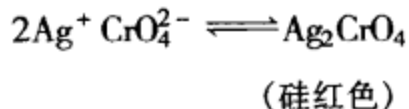
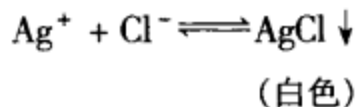
利用溶度积 K_{sp} 大小不同进行先后沉淀的作用称为分步沉淀。凡是先达到溶解积 (K_{sp}) 的, 先沉淀; 后达到溶度积的, 后沉淀。

例: 已知 AgCl 、 AgBr 、 AgI 的溶度积分别为 1.8×10^{-10} 、 5.0×10^{-13} 和 9.3×10^{-17} , 向含有相同浓度的 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的混合溶液中, 滴加 AgNO_3 溶液, 则三种阴离子的沉淀顺序为:

- A. Cl^- 、 Br^- 、 I^- B. I^- 、 Br^- 、 Cl^- C. I^- 、 Cl^- 、 Br^- D. 同时沉淀

答案: B

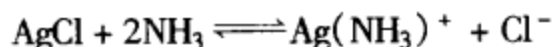
莫尔法



如果水中 $\text{pH} < 6.5$, 则会发生



使 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 减少, 终点拖后, 若 pH 升高, 呈碱性, Ag^+ 将生成 Ag_2O 沉淀, 如果有 NH_4^+ 存在会发生



所以最适 pH 操作条件为: $\text{pH} = 6.5 \sim 7.2$ 。

(1) 莫尔法中用 AgNO_3 为滴定剂, 测定水样中 Cl^- 离子的含量, 如水样中有 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 存在, 则需控制 $\text{pH} = 6.5 \sim 7.2$, 这是为了:

- A. 增加 AgCl 的溶解度 B. 防止 Ag_2O 沉淀发生
C. 抑制络合反应发生 D. 增强配合物的稳定性

答案: C

(2) 用莫尔法测定水样中氯化物时, 如果水样中有 NH_4^+ 存在, 溶液的 pH 值应控制在:

- A. $\text{pH} > 10.5$ B. $6.5 \sim 10.5$ C. $\text{pH} < 6.5$ D. $6.5 \sim 7.2$

答案: D

(3) 莫尔法测定 Cl^- 含量时, 要求介质的 $\text{pH} = 6.5 \sim 10.0$ 范围内, 若 pH 过高, 则:

- A. Ag_2CrO_4 沉淀减少 B. AgCl 沉淀溶解
C. AgCl 沉淀完全 D. 形成 Ag_2O 沉淀

答案:D

佛尔哈德法

采用硫酸高铁铵 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 作指示剂的银量法。

例:用佛尔哈德法测定水中 Cl^- 离子时,采用的指示剂是:

- A. 络酸钾 B. 铁铵钒 C. 甲基橙 D. 邻菲罗啉一亚铁

答案:B

标准电极电位

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\ominus(\text{Ox/Red}) + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

Ox/Red 电对电极电位大氧化态的氧化能力强,电极电位愈小,还原态的还原能力越强。

例:将氯水慢慢加入到含有 Br^- 和 I^- 离子的溶液中,所产生的现象是(已知 $\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.55\text{V}$)

- A. Br_2 先析出 B. I_2 先析出 C. I_2 与 Br_2 同时析出 D. 氯气逸出

答案:B

平衡常数

$$\lg K = \frac{(\varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus) n_1 n_2}{0.059}$$

(1)有如下反应

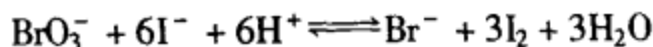


已知 $\varphi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1.44\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.55\text{V}$, 则该反应的 $\lg K_{\text{eq}}$ 是:

- A. 181.0 B. 90.5 C. 45.25 D. 30.17

答案:B

(2)有下列反应



已知 $\varphi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1.44\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.55\text{V}$, 则该反应平衡常数 K 为:

- A. $10^{90.5}$ B. $10^{180.1}$ C. $10^{150.8}$ D. $10^{15.08}$

答案:A

计量点时的电极电位 φ_{sp}

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus}{n_1 + n_2}$$

(1)在 $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 介质中, $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68\text{V}$, $\varphi(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44\text{V}$, 在此条件下用 $0.1000\text{ mol/L Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定 $0.1000\text{ mol/L Fe}^{2+}$

溶液, 等当点时的电位值是:

- A. 1.06V B. 0.86V C. 1.26V D. 其他值

答案:A

(2) 已知在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中, $\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.45\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68\text{V}$, 在此条件下用 KMnO_4 标准溶液滴定 Fe^{2+} , 其等高点时电位值是:

- A. 0.38 V B. 0.73 V C. 1.06 V D. 1.32 V

答案:D

水中有机污染物综合指标

主要包括: 高锰酸盐指数、COD、 BOD_{50} 、TOC、TOD、ECE 和 UVA 等。

例: 水中有机物污染综合指标有:

- A. TOD B. COD_{Cr} C. TOC D. TCD

答案:D

高锰酸盐指数与 COD

在两种方法中均加入 Ag_2SO_4 , 在高锰酸盐氧化法中 Ag_2SO_4 是去除 Cl^- 的沉淀剂, 而在 COD 测量中加入 Ag_2SO_4 作催化剂使用, Cl^- 用 HgSO_4 去除。

例: 在 COD 测量中加入 Ag_2SO_4 的作用是:

- A. 催化剂 B. 沉淀剂 C. 消化剂 D. 指示剂

答案:A

朗伯 - 比尔定律

Lambert - Beer 定律有以下表达形式

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon CL}$$

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon CL}$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon CL = -\lg T$$

$$A = \epsilon cL$$

(1) 在一定波长下, 测定一浓度为 $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的某水样, 于 3 cm 比色器中测得吸光度值为 0.120, 将此水样稀释 2 倍后, 在同样条件下, 测得吸光度值也是 0.120, 则此溶液:

- A. $\epsilon_1 = \epsilon_2$, 符合比尔定律 B. $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ 不符合比尔定律
C. $\epsilon_1 < \epsilon_2$, 不符合比尔定律 D. $\epsilon_1 > \epsilon_2$, 符合比尔定律

答案:B

(2) 有甲、乙两个不同浓度的同一有色物质的水样, 用同一波长进行测定。

当甲水样用 1 cm 比色皿,乙用 2 cm 比色皿时,测定的吸光度值相等,则它们的浓度关系是:

- A. 甲是乙的 1/2
- B. 甲是乙的 4 倍
- C. 乙是甲的 1/2
- D. 乙是甲的 4 倍

答案:C

(3)有甲、乙两种不同浓度的同一有色物质溶液,用 1 cm 比色皿,在同一波长下测定的吸光度值分别为: $A_{\text{甲}} = 0.20$, $A_{\text{乙}} = 0.30$,如果甲的浓度为 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,则乙的浓度为:

- A. $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
- B. $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
- C. $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
- D. $9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

答案:D

(4)Fe 和 Cd 的摩尔质量分别为 55.85 g/mol 和 112.4 g/mol,分别显色反应后,用吸收光谱法测定。同样质量的两元素被显色成相同体积的溶液,前者用 2 cm 比色皿,后者用 1 cm 比色皿,测定吸光度相同。则两种显色反应产物的摩尔吸收系数为:

- A. Cd 的约为 Fe 的 4 倍
- B. Fe 的约为 Cd 的 4 倍
- C. Cd 的约为 Fe 的 2 倍
- D. Fe 的约为 Cd 的 2 倍

答案:A

分光光度法与普通比色法的对比

二者获得单色光的方法不同。分光光度法采用棱镜或光栅等分光器将复合光变为纯度较高的单色光;而普通比色分析或是目视比色直接用自然光或是用滤光片获得单色光。

例:分光光度法与普通比色法的不同点是:

- A. 测量范围不同
- B. 检测器不同
- C. 获得单色光方法不同
- D. 光源不同

答案:C

连续电位滴定测定水中的 I^- 和 Cl^-

用 Ag 电极作指示电极,用饱和甘汞作参比电极, AgNO_3 连续滴水样中同时存在的 I^- 和 Cl^- ,而不需要预先分离。

例:欲测定水中的 I^- 和 Cl^- ,需采用的方法有:

- A. 酸碱滴定法
- B. 配位滴定法
- C. 沉淀滴定法
- D. 电位滴定法

答案:D

指示剂的选择

例:下列(1)~(4)滴定应选的指示剂是:

A. 淀粉 B. 甲基橙 C. 铬黑 T D. 邻菲罗啉一亚铁

(1) 以 EDTA 溶液滴定 Mg^{2+} (C)

(2) 以 Ce^{4+} 溶液滴定 Fe^{2+} (D)

(3) 以 $KBrO_3$ 基准物质标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液 (A)

(4) 以 HCl 溶液滴定 Na_2CO_3 (B)

气相色谱的用途

GC 主要用来分析有一定挥发度的有机混合物或化合物。

(1) 对已知成分的有机混合物的定量分析, 宜采用:

A. 紫外吸收光谱法 B. 色谱法
C. 原子吸收分光光度法 D. 电位滴定法

答案: B

(2) 欲测定水样中的 $CHCl_3$, 应采用的方法是:

A. 原子吸收光谱法 B. 莫尔法
C. 气相色谱法 D. 电位滴定法

答案: C

色谱柱的作用

在气相色谱中, 色谱柱主要是用来分离有机化合物。

例: 在气相色谱仪中, 色谱柱的主要作用是:

A. 组分溶解 B. 组分挥发 C. 组分分离 D. 组分分解

答案: C

检测器选择

在水质分析中, 运用气相色谱分析有机化合物时应根据它们的不同性质加以选择:

ECD: 含有电负性大原子的化合物

TCD: 永久气体或一些常见的烃类

FID: 含有 C、H、O 的有机化合物

FPD: 含有磷、硫的有机化合物

例: 欲测定水样中的 CH_3SH , 最适宜的方法是:

A. 气相色谱法, ECD 检测器 B. 气相色谱法, FPD 检测器
C. 气相色谱法, FID 检测器 D. 液相色谱法, UV 检测器

答案: B

第四章 水分析化学基本知识总结

第一节 基本概念

1. 滴定

将标准溶液用滴定管计量并滴加到被分析溶液中的过程称为滴定。

2. 计量点

滴定过程中,标准溶液与被测物质定量反应完全时的那一点称为化学计量点,简称计量点(等当点),以 sp 表示。

3. 滴定终点

在滴定过程中,指示剂正好发生颜色变化的那一点称为滴定终点,以 ep 表示。

4. 臭阈值

水样用无臭水稀释到闻出最低可辨别的臭气浓度的稀释倍数,规定饮用水的臭阈值不大于 2,臭阈值是评价处理效果和追查污染源的一种手段

$$\text{臭阈值} = (A + B) / A$$

式中 A——水样体积(mL),

B——无臭水体积(mL)。

5. 表色

包括悬浮杂质在内的 3 种状态所构成的水色称为表色,测定的是未经静置沉淀或离心的原始水样的颜色,只用定性文字描述。(经过滤可处理)

6. 真色

除去悬浮杂质后的水,由胶体及溶解杂质所造成的颜色称为真色。水质分析中一般对天然水和饮用水的真色进行定量测定并以色度作为一项水质指标,是水样的光学性质的反映。(色度不超过 15 度,并不得呈现其他异色)

7. 浊度

表示水中含有悬浮及胶体状态的杂质引起水的浑浊程度,以浊度作单位,是天然水和饮用水的一项重要水质指标。我国饮用水水质标准规定,浊度不超过 3 度(NTU 散射浊度单位),特殊情况下不得超过 5 度(NTU)。

8. 总残渣

将水样混合均匀后,在已称至恒重的蒸发皿中于水浴或蒸气浴上蒸干,然后在 $103 \sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘至恒重,增加的质量为总残渣,单位为 mg/L 。(可称做总固体)

9. 总可滤残渣

将混合均匀的水样通过标准玻璃纤维滤膜($0.45 \mu\text{m}$)过滤,将滤后的滤液于蒸发皿中蒸发($103 \sim 105^{\circ}\text{C}$)或烘干(180°C)后称至恒重的物质称为总可滤残渣,单位为 mg/L ,又称可溶性固体。

10. 总不可滤残渣

充分混均匀水样经过滤后,将截留在标准玻璃纤维滤膜($0.45 \mu\text{m}$)上的物质,在 $103 \sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重,总不可滤残渣也可由总残渣与总可滤之差计算,单位为 mg/L ,又称悬浮物表示废水污染程度(SS)。

11. TDS

总溶解性固体,单位为 mg/L 。

12. pH 值

水的 pH 值是溶解的氢离子浓度或活度的负对数, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$,表示水中酸碱的强度。

13. 酸度

水中给出质子的物质的总量,单位有 mg/L (以 CaCO_3 计)。(容量性质)

14. 碱度

水中接受质子的物质的总量,单位有 mg/L (以 CaCO_3 计)、 mg (以 CaO 计)、 mol/L 、 mg/L 等。

15. 酸

能给出质子的物质是酸。

16. 碱

能接受质子的物质是碱。

17. 总碱度

水中的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 三种离子的总量称为总碱度。

18. 甲基橙碱度

水样直接以甲基橙为指示剂,用酸标准溶液滴定至终点($\text{pH} \approx 4.8$),溶液由橙黄色变为橙红色,所消耗的酸标准溶液的量,用 $T(\text{mL})$ 表示,此时水中碱度为甲基橙碱度,又称总碱度。

19. 酚酞碱度

水样首先加酚酞为指示剂,用酸标准溶液滴定至终点($\text{pH} \approx 8.3$),溶液由桃红色变为无色,所消耗的酸标准溶液的量,用 $P(\text{mL})$ 表示,此时水中碱度为酚酞碱度。

20. 水的硬度

水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度的总量。

21. 水的总硬度

钙硬度(Ca^{2+})和镁硬度(Mg^{2+})的总和,单位: mg/L (以 CaCO_3 计)。

22. 暂时硬度

由 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 及 MgCO_3 形成的硬度为碳酸盐硬度,一般加热煮沸可以除去,因此称为暂时硬度,单位为 mg/L (以 CaCO_3 计)。

23. 永久硬度

由 CaSO_4 、 MgSO_4 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 CaSiO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等形成的硬度为非碳酸盐硬度,经加热煮沸不能去除,故称为永久硬度,单位: mg/L (以 CaCO_3 计),永久硬度只能用化学转化等方法处理。

24. 游离性余氯和化合性余氯

游离性余氯是指水中以次氯酸和次氯酸盐形态存在的余氯,单位: mg/L 。

化合性余氯:水中以二氯胺(NHCl_2)和一氯胺(NH_2Cl)形态存在的余氯,单位: mg/L 。

余氯:水中投氯,经一定时间接触后,在水中余留的游离性余氯和化合性余氯的总称,单位: mg/L 。

25. 高锰酸盐指数

在一定条件下,以高锰酸钾(KMnO_4)为氧化剂,处理水样时所消耗的量,以氧的 mg/L 表示。

26. 化学需氧量(COD)

在一定条件下,水中能被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化的有机物质的总量,以 $\text{mg O}_2/\text{L}$ 表示。

27. 溶解氧(DO)

平衡条件下,溶解于水中的氧气称为溶解氧,用 DO 表示,单位为 mgO_2/L 。表示水中微生物状态。

28. 生物化学需氧量(BOD_5^{20})

将水样在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下培养 5 d,培养前后溶解氧之差就是生物化学需氧

量,用 BOD_5^{20} 表示, $BOD_5^{20} = DO_1 - DO_5$ 。

29. 总含盐量

总含盐量又称矿化度,表示水中各种盐类的总和,也就是水中全部阳离子和阴离子的总量。

30. 标准溶液

已知准确浓度的溶液。

基准物质:能用于直接配制或标定标准溶液的物质称为基准物质或标准物质。

31. 标定

用基准物质或标准溶液测定操作溶液准确浓度的过程。

32. 滴定度

1 mL 标准溶液相当于被测组分的质量,用 $T_{X/S}$ 表示,单位: g/mL。

33. 物质的量浓度

单位体积溶液中所含溶质的物质的量用 c 表示,单位为 mol/L, mmol/L。

34. 溶剂的拉平效应

加入某种试剂,可以把某些酸的解离全部拉平到 H^+ 水平的效应。

35. 区分效应

加入某试剂,可以区分一系列酸(碱)、酸(碱)性强度的效应。

36. 缓冲溶液

能抵抗外加少量酸碱或稀释的作用,而本身 pH 值不发生显著变化的溶液叫缓冲溶液。

37. EDTA 络合反应的酸效应

由于 H^+ 的参与,使络合剂(EDTA)参加主体反应能力降低的效应。

38. EDTA 络合反应的酸效应系数

$c(Y)_{总}$ 与 $c(Y^{4-})$ 浓度的比值定义为络合剂(EDTA)的酸效应系数,用 $\alpha_{Y(H)}$ 表示,即 $\alpha_{Y(H)} = c(Y)_{总} / c(Y^{4-})$, $c(Y)_{总} = c(Y^{4-}) + c(HY^{3-}) + c(H_2Y^{2-}) + c(H_3Y^{-}) + c(H_4Y) + c(H_5Y^{+}) + c(H_6Y^{2+})$
 $c(Y^{4-})$ 为真正参与主体反应的 EDTA 的有效浓度。

39. 封闭现象

当金属指示剂与金属离子形成的络合物 MIn 不能被 EDTA 置换,加入大量的 EDTA 也得不到终点,这种现象叫做指示剂的封闭现象。

40. 僵化现象

如果金属指示剂与金属离子形成的络合物为胶体或沉淀,使滴定时与 EDTA 置换作用减慢,而使终点延长,这种现象叫做指示剂的僵化现象。

41. 掩蔽作用

加入一种试剂,只能与共存的干扰离子作用,从而降低干扰离子的平衡浓度以消除干扰。

42. 解蔽

用一种试剂把某种(或某些)离子从与掩蔽剂形成的络合物中重新释放出来的过程。

43. 林邦曲线

以各种金属离子 $c(M^{n+})$ 的 $\lg K_{\text{稳}}$ 或 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 为横坐标,对应的最小 pH 值为纵坐标绘制的曲线,称为酸效应曲线,亦称林邦曲线。

44. 莫尔法

以铬酸钾 K_2CrO_4 为指示剂,以 $AgNO_3$ 标准溶液为滴定剂的银量法。

45. 银量法

以 $AgNO_3$ 为沉淀剂,测定水中卤素离子的方法。

46. 分步沉淀

根据 K_{sp} (溶度积)的相对大小,先达到 K_{sp} 者先沉淀,后达到 K_{sp} 者后沉淀。

47. 沉淀转化

沉淀有向 K_{sp} 更小、更难溶的物质转化的趋势。

48. 标准电极电势

在 25℃ 的条件下,分子或离子的活度等于 1 mol/L 或 $\alpha_{Ox}/\alpha_{Red} = 1$,如有气体参加反应,则其分压为 101.325 kPa 时,则 $\varphi^{\ominus}(Ox/Red)$ 就是该电对的标准电极电位。

49. 条件电极电势

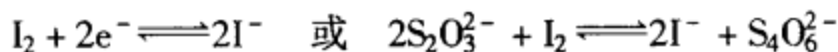
在特定条件下,氧化态和还原态的总浓度 $c(Ox) = c(Red) = 1 \text{ mol/L}$ 或 $c(Ox)/c(Red) = 1$ 时的实际电极电势。

50. 碘量法

利用 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性来进行滴定的方法,主要用于水中氧化性物质的测定。

51. 间接碘量法

间接碘量法利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液间接滴定碘化钾, 利用其 I^- 被氧化并定量析出 I_2 的性质, 求出氧化性物质含量的方法(一般碘量法指间接碘量法)。



52. 重铬酸钾法

重铬酸钾法是以重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)为滴定剂的方法, 在水质分析中常用于测定水中化学需氧量(COD)。

53. 溴酸钾法

溴酸钾法是以标准溴化液($\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$)来测定水中苯酚的方法。

54. 指示电极

电极电势随溶液中被测离子的活度或浓度的变化而改变的电极, 称为指示电极。

55. 参比电极

参比电极的电极电势为已知恒定不变的电极。

56. 直接电位法

通过测定原电池电极电势直接测定水中被测离子的活度或浓度的方法, 称为直接电位法。

57. 间接电位法

在滴定过程中, 根据电极电势的“突跃”来确定滴定终点, 并由滴定剂的用量求出被测物质的含量, 又称为电位滴定法。

58. 电导

电导是反映导电能力的强弱, 电导是电阻的倒数, 用 S 来表示, $S = 1/R = 1/\rho Q$, 单位: 毫西门子(mS)。

59. 电导率

以数字表示溶液传导电流的能力, 电导率是电阻率的倒数, 用 K 表示。 $K = 1/\rho$, 单位: 毫西门子/米(mS/m)。

60. 摩尔吸收系数

当溶液浓度为 1 mol/L, 样品溶液光程为 1 cm 时的吸光度值。 $\epsilon = A/cL$, 单位 $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

61. 吸收系数

吸收系数又称质量吸收系数, 用 a 表示, a 是样品溶液质量浓度为 1 g/L,

样品溶液光程为 1 cm 时的吸光度值, $a = \epsilon/M$, 单位: $L/(g \cdot cm)$ 。

62. 比吸收系数

比吸收系数为用 $A_{1cm}^{1\%}$ 表示, 它是样品溶液浓度为 1%、光程为 1 cm 时的吸光度值, $M = \frac{10\epsilon}{A_{1cm}^{1\%}}$ 。

63. 桑德尔灵敏度

桑德尔灵敏度用 S 表示, 单位为 $\mu g/cm^2$, 它是指产生 0.001 的吸光度时, 单位截面积(cm^2)的光程内所含吸光物质的微克数。 $M = S \cdot \epsilon$ (M 为摩尔质量) ($S = 1/a$)

64. 吸收光谱

物质对不同波长的光具有不同的吸收, 如果以不同波长的光依次射入被测溶液, 并测出不同波长时的透光率或吸光度, 然后以波长为横坐标, 以透光率或吸光度为纵坐标作图, 得到一条曲线称为吸收光谱曲线。

65. 特征吸收曲线

特征吸收曲线是以 A 对 λ 作图, 得到的有峰谷的平滑曲线。

66. 最大吸收峰 λ_{max}

最大吸收峰 λ_{max} 是特征吸收曲线上最高峰所对应的波长。

67. 红移、紫移

红移是指吸收峰向长波方向移动。

紫移是指吸收峰向短波方向移动。

68. 生色基团

生色基团是指分子中产生吸收峰的原子或原子团。(产生电子跃迁的基团)

69. 助色基团

助色基团是指使生色基团所产生的吸收峰向红移的原子或原子团。(本身不产生电子跃迁, 但使其他基团跃迁)

70. 末端吸收

末端吸收是指在紫外吸收曲线短波末端吸收增强, 但未成峰形。

71. 等吸收点

两种或两种以上化合物的吸收强度相等波长的交点。

72. 朗伯 - 比耳定律

$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cL$, 当一定平行的单色光通过均匀的某吸收溶液时, 溶液对光

的吸收程度 $\lg \frac{I_0}{I}$ 与吸光物质的浓度和光通过的液层厚度的乘积成正比。

73. 色谱流出曲线

在气相色谱中,以检测器响应信号大小为纵坐标,流出时间为横坐标所得的代表组分浓度随时间变化的曲线。

74. 基线

实验条件下,只有纯流动相通过检测器时所得到的信号-时间曲线为基线。

75. 峰高

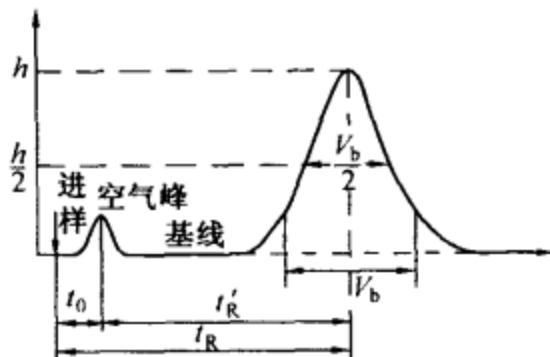
峰高是指色谱峰最高点与基线之间的距离,以 h 表示。

76. 半峰宽

半峰宽是指色谱峰高一半处的宽度,以 $W_{1/2}$ 表示。

77. 基线宽度

基线宽度又叫峰宽,从峰两边拐点作切线,切线与基线交点之间的距离,以 W_0 表示。



78. 死时间

不被固定相吸附或溶解的组分通过色谱柱时所需的时间,在色谱图上即为从进样开始到空气峰顶的时间,以 t_0 表示。

79. 保留时间 t_R

从进样开始到柱后出现浓度极大值所经历的时间,称为该组分的保留时间。

80. 校正保留时间 t'_R

校正保留时间是指扣除死时间以后的保留时间, $t'_R = t_R - t_0$ 。

81. 死体积

死体积是指死时间间隔内所通过载气体积, $V_0 = F_c \cdot t_0$, F_c 为载气流速,单位为 mL。

82. 保留体积

组分的保留时间和载气流速的乘积,即从进样开始到柱后出现浓度极大值时所流过的载气体积称该组分的保留体积,单位为 mL, $V_R = F_c \cdot t_R$ 。

83. 校正保留体积

校正保留体积是指扣除空气峰的死体积后的保留体积,单位为 mL,

$$V'_R = V_R - V_0$$

84. 相对保留值

相对保留值是指组分校正保留值与另一标准物校正保留值的比值, $r_{12} = t'_{R1}/t'_{R2} = V'_{R1}/V'_{R2}$ 。

85. 分配系数

分配系数是指在一定温度压力下,组分在两相间分配达到平衡时的浓度比。 $K = (\text{组分在固定相中的浓度})/(\text{组分在流动相中的浓度})$ 。

86. 容量因子

容量因子在一定温度压力下,组分在两相间的分配达到平衡时,分配在固定相中的总量(n_s, mol)与分配在流动相中的总量(n_m, mol)的比值。 $k = \frac{n_s}{n_m}$

87. 分离度 R

分离度是指相邻两组分保留时间之差与两组分基线宽度之和的一半的比值。

用来定量描述混合物中相邻组分的实际分离程度。

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{1/2(W_{b1} + W_{b2})}$$

88. 原子吸收

原子吸收是指气态自由原子对于同种原子发射出的特征波长光的吸收现象。

89. 共振线

当电子从基态跃迁到激发态(通常指第一激发态)所产生的吸收谱线和从该激发态跃迁到基态所辐射的谱线,分别称为该元素原子的共振吸收线和共振发射线,简称共振线。

第二节 基本知识和基本原理

1. 水质指标、水质标准

水质指标:表示水中杂质的种类和数量,描述水环境中污染物物理化学性质的物理量,判断水污染程度的具体衡量尺度,通过大量实验研究确定,反映水的品质,可分为物理指标、化学指标、微生物指标。

水质标准:表示生活饮用水、工农业用水等各种用途的水中污染物质的最高容许浓度或限量阈值的具体限制和要求,由权威部门颁布,行业内必须严格

执行的标准。

2. 准确度、精确度关系

准确度:测定值与真值的接近程度,通过加标回收率实现。

精密度:测定值之间的接近程度,通过变异系数实验实现。

关系:准确度高,精密度高;精密度高,准确度不一定高;精密度不高,准确度不高。准确度由系统误差和随机误差决定,精密度由随机误差决定,与系统误差无关。

3. 基准物质满足条件

基准物质:用来直接配制或标定标准溶液的物质。

条件:① 稳定,不易分解;② 具有相对大的相对分子质量(称量误差小);③ 组成与分子式一致;④ 不易潮解,具有较小的吸水性;⑤ 纯度高;⑥ 定量参加反应,无副反应;⑦ 易溶解。

4. 配制标准溶液

需要记忆的基准物质:① Na_2CO_3 (酸碱滴定)→标定酸;② ZnSO_4 、 CuSO_4 络合滴定→标定 EDTA;③ NaCl (沉淀滴定)→标定 AgNO_3 ;④ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (氧化-还原滴定)→标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

基本单元的选择:以化学反应的计量关系为依据:如 KMnO_4 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应中 KMnO_4 的基本反应单元为 $\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-$

表示物质的量浓度,必须指明基本反应单元。

(1) 直接法:基准物质,准确称量,溶解稀释。

(2) 间接配制:非基准物质,粗称此非基准物质,溶成水溶液,选择合适的基准试剂标定,校正,计算,浓度成为已知,配制完成。

注意单位换算问题,如取 $0.001\text{ mg/L Zn}^{2+}$ 溶液 2 mL ,溶于 $1\ 000\text{ mL}$ 容量瓶,再取 5 mL ,稀释 100 倍,求最后浓度,以 mg/L 表示,其计算式为

$$\frac{0.001 \times 2 \times 5}{1\ 000 \times 10^{-3} \times 100} \times 65 \times 1\ 000 = 6.5$$

5. 酸碱度、pH 值关系

酸(碱)度:水中给出(接收)质子的物质的总量,表示水中酸碱物质的含量,容量性质,有单位。

pH 值:溶液中氢离子浓度或活度的负对数。表示水中酸或碱的强度,即水的酸碱性强弱,强度性质,与体积无关,无量纲。

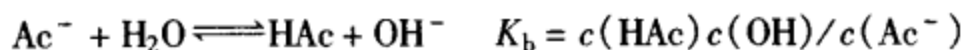
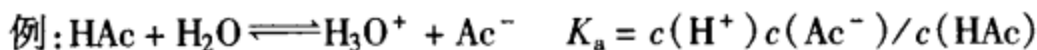
一般情况下,酸度大,pH 值低。

6. 共轭酸碱对 K_a 、 K_b 之间关系

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

其中, K_w 为自递反应平衡常数。

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

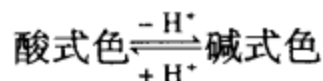


则 $K_a \cdot K_b = c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-) = K_w = 1.0 \times 10^{-14} (25^\circ\text{C})$

7. 酸、碱指示剂作用原理

(1) 作用原理: 酸碱指示剂是弱的有机酸或有机碱。

pH 值改变, 其分子结构随其给出或得到质子的变化而改变, 根据其酸式色与碱式色的不同来判别滴定终点, 而且结构变化和颜色反应都是可逆的, 即



(2) 理论变色范围: $\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$

酸式色 碱式色

$$\text{离解常数 } K_{\text{HIn}} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})} = k_1$$

则 $c(\text{H}^+) = \frac{K_1 c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)} \quad \text{pH} = \text{p}K_1 - \lg \frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)}$

当 $c(\text{HIn})/c(\text{In}^-) \geq 10$, 看到的是酸式色, $\text{pH} \leq \text{p}K_1 - 1$;

当 $c(\text{HIn})/c(\text{In}^-) \leq \frac{1}{10}$, 看到的是碱式色, $\text{pH} \geq \text{p}K_1 + 1$;

当溶液的 pH 值由 $\text{p}K_1 - 1$ 变到 $\text{p}K_1 + 1$, 则能明显看到指示剂酸式色变为碱式色, 或者相反, 所以指示剂变色范围 $\text{pH} = \text{p}K_1 \pm 1$ 。

理论变色点: 当 $c(\text{HIn})/c(\text{In}^-) = 1$ 时, $\text{pH} = \text{p}K_1$, 此时称为指示剂的理论变色点。

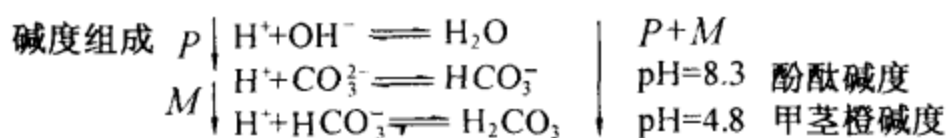
(3) 实际上变色范围比理论范围窄, 这是由于人肉眼对不同颜色的敏感程度有差别造成的, 还有指示剂浓度、用量及滴定时温度等因素。实际应用中, 指示剂变色范围越窄越好, 通常使用的 0.1% 的指示剂溶液, 每 10 mL 滴定液加 1 滴即可。

8. 水中碱度来源、可能碱度组成

水中碱度来自三类: 氢氧化物 (OH^-)、碳酸盐 (CO_3^{2-})、重碳酸盐 (HCO_3^-)

存在形式: $\text{pH} > 12.5$, 含 OH^- ; $\text{pH} > 10$, 可能含 OH^- ; $\text{pH} = 10 \sim 8.3$, 含 OH^- 、 CO_3^{2-} ; $\text{pH} = 8.3 \sim 4.8$, 含 HCO_3^- ; $\text{pH} < 4$, 含 H_2CO_3^* 。

OH^- 与 HCO_3^- 不能同时存在: HCO_3^- 为两性物质, HCO_3^- 在碱性环境下表现为酸性。



$$P = V(\text{OH}) + V\left(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}\right) \quad M = V(\text{HCO}_3^-) + V\left(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}\right) \quad T = P + M$$

(原有的)

OH^-	$P > 0, M = 0$	$P = V(\text{OH}^-), T = P$
$\text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-}$	$P > M$	$V(\text{CO}_3^{2-}) = 2M, \text{OH}^- = P - M$
CO_3^{2-}	$P = M$	$V(\text{CO}_3^{2-}) = 2P = 2M$
$\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-$	$P < M$	$P(\text{CO}_3^{2-}) = 2P \quad V(\text{HCO}_3^-) = M - P$
HCO_3^-	$P = 0, M > 0$	$V(\text{HCO}_3^-) = M, T = M$

连续滴定法: 以 HCl 为滴定剂, 用酚酞由红色滴至无色, 用 HCl P (mL); 再用甲基橙由橙黄滴至橙红, 用 HCl M (mL)。

9. EDTA 结构特征

EDTA 是一种氨羧络合剂, 乙二胺四乙酸。

特征: ① 表现六元酸特征; ② 可提供 6 个配位原子; ③ 将金属离子包在中间形成螯合物; ④ 由 5 个五元环构成; ⑤ 配位比为 1:1。

特点: ① 能与大部分金属离子络合; ② 与无色金属离子生成无色络合物; ③ 与有色金属离子一般生成颜色更深的络合物。

EDTA 溶解度小, Na_2EDTA 溶解度较好。

10. 络合物的稳定常数, 条件稳定常数、区别、关系

稳定常数 $K_{\text{稳}}$, 没有副反应。

条件稳定常数 $K'_{\text{稳}}$, 有副反应, 有 H^+ 的影响, $\lg K'_{\text{稳}} = \lg K_{\text{稳}} - \lg \alpha_{Y(\text{H})}$ 。

影响条件稳定常数因素: ① 酸效应 (H^+ 影响); ② 其他金属的络合效应。

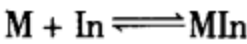
11. 酸碱滴定和络合滴定曲线共性、特性

共性: 都有一个突跃范围。

特性: 酸碱滴定是溶液的 pH 有明显的突跃范围。络合滴定是溶液的 pH 值一定, 金属离子浓度有明显的突跃范围。

12. 金属指示剂作用原理及应具备条件。

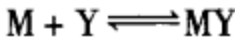
作用原理: 计量点之前。



颜色 A 颜色 B

(指示剂) (显色络合物)

用 EDTA 滴定水中金属离子 M, 加入金属离子指示剂(In, 颜色 A), 则 M 与 In 生成显色络合物(MIn, 颜色 B)。



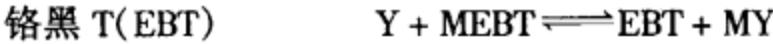
同时 EDTA 滴定 M, 生成络合物 MY(多为无色), 计量点时, M 与 EDTA 已络合完全。达到计量点时, $K_{MY} > K_{MIn}$ 。



颜色 B 颜色 A

(显色络合物) (指示剂)

再加入稍过量 EDTA, 便置换出 MIn 中的 M 同时释放或游离出 In, 溶液又呈出指示剂颜色 A, 指示终点到达。



红色 蓝色

条件: ① In 本身颜色与 MIn 颜色显著不同; ② MIn 稳定性要适当, 要求 K_{MIn} 与 K_{MY} 至少相差两个数量级; ③ MIn 应易溶于水; ④ 金属指示剂与金属离子的显色反应必须灵敏迅速, 并有良好可逆性; ⑤ 金属指示剂具有一定的选择性。

13. 如何防止金属指示剂的封闭、僵化

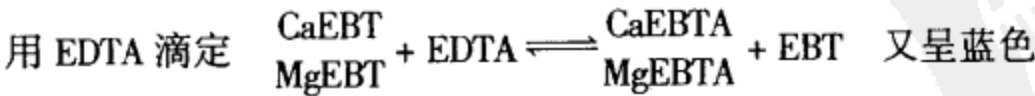
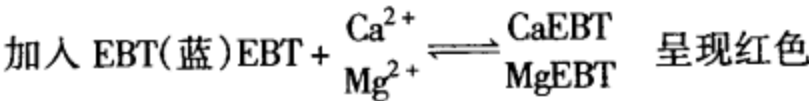
防止封闭: 加入适当的络合剂来掩蔽封闭指示剂的离子, 选择适当的 pH 值。

	三乙醇胺		NH ₄ F		KCN
pH	10	11 ~ 12	4 ~ 6	10	> 10
被掩蔽离子	Al ³⁺ + Fe ³⁺	Fe ³⁺ + Al ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺ + Mg ²⁺ + Ca ²⁺	Ca ²⁺ + Zn ²⁺ + Hg ²⁺

防止僵化: ① 加入有机溶剂, 如乙醇或加热活化, 来增大 MIn 溶解度或加快置换速度; ② 接近滴定终点, 缓慢滴定, 剧烈振摇。

14. 测 Ca²⁺、Mg²⁺

总硬度测定: 加入掩蔽剂, 用 NH₃ - NH₄Cl 缓冲溶液调 pH = 10



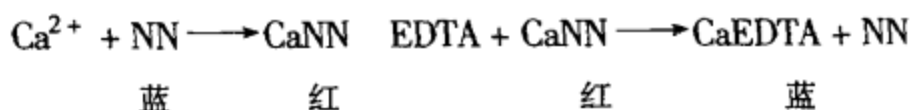
$$\rho(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / (mol \cdot L^{-1}) = c(EDTA) \cdot V(EDTA) / V(水样)$$

以 CaCO_3 或 CaO 计, 单位为 mg/L , $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA})}{V(\text{水样})} \cdot M(\text{CaCO}_3) \times 1\,000$

Ca^{2+} 测定: 用 NaOH 调节 $\text{pH} > 12.5$



被掩蔽加入钙指示剂 NN , 其反应式为



用 EDTA 滴至由红变蓝。

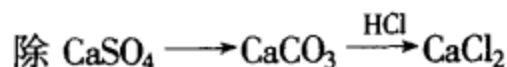
$$c(\text{Ca}^{2+})(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) / V(\text{水样})$$

$$c(\text{Mg}^{2+})(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \text{总硬度} - c(\text{Ca}^{2+})$$

15. 硬度除去

暂时硬度: 酸洗 加 $\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2$

永久硬度: 利用沉淀转化原理, 转变成更难溶的沉淀, 然后酸洗



16. 影响难溶化合物溶解度的因素

- ① 同离子效应: 加入构晶离子后, 溶解度 S 降低的现象。
- ② 盐效应: 加入非构晶离子后, S 升高的现象。
- ③ 酸效应: 由于 H^+ 作用, 使 S 升高的现象。
- ④ 络合效应: 引入配体, 生成的络合物破坏沉淀的现象。
- ⑤ 其他因素: 温度、溶剂(乙醇)、沉淀颗粒大小。

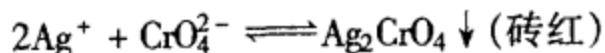
17. 莫尔法测水中 Cl^- 原理

以 K_2CrO_4 为指示剂, AgNO_3 为沉淀剂的银量法。

根据分步沉淀原理(先达到 K_{sp} 者先沉淀), 首先生成 AgCl 沉淀



当达到计量点时, 水中 Cl^- 已被全部滴定完毕。稍过量的 Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 生成砖红色的沉淀。



指示滴定终点, AgNO_3 用量 ($V_1 \text{ ml}$)。

空白试验: 用不含 Cl^- 的水(与水样同体积)做试验, 消耗 AgNO_3 的量 (V_0, mL)。

目的: 扣除在测 Cl^- 时, 指示剂所耗的 Ag^+ 的量。

$$\rho(\text{Cl}^-) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = c(\text{AgNO}_3) (V_1 - V_0) \times 35.45 \times 1\,000 / V_{\text{水样}}$$

18. 莫尔法测水中 Cl^- 影响因素, 注意事项

(1) 沉淀反应的 pH 值应控制在 6.5 ~ 7.2 之间。

① 若 $\text{pH} < 6.5$, $2\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 平衡向右移动, $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 减少, 为了达到 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ 就必须加入过量的 Ag^+ 才会有 Ag_2CrO_4 沉淀, 导致终点拖后, 引起误差较大。

② 若 $\text{pH} > 10$, $\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{AgOH} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$, Ag^+ 生成白色 Ag_2O 沉淀。

③ 若 $\text{pH} = 7.2 \sim 10$ 的碱性溶液中, NH_4^+ 一部分转化成 NH_3 , Ag^+ 与 NH_3 形成银氨配合物 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, 得不到 AgCl 沉淀, 影响滴定。

(2) 指示剂 K_2CrO_4 用量要合适。

加入量过多, $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 过高, Ag_2CrO_4 析出偏早, 水中 Cl^- 测定结果偏低。

加入量过少, $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 过低, Ag_2CrO_4 析出偏迟, 水中 Cl^- 测定结果偏高。

(3) 空白试验水中需加入少许 CaCO_3 作陪衬, 起背景作用(为了和上面背景效果相同)。

19. 氧化还原反应特征及如何提高氧化 - 还原反应速度

特点: ① 有电子转移, 价态变化; ② 复杂反应, 非基元反应; ③ 反应速度慢。

提高氧化还原反应速度: ① 提高反应浓度; ② 提高反应温度, 温度每升高 10°C , 反应速度增加 2 ~ 4 倍; ③ 加入催化剂。

20. 判断氧化 - 还原反应完全程度

(1) $n_1 = n_2 = 1$ 电子转移数相同。

$\lg K' \geq 6$ 或 $\varphi_1^{\ominus'} - \varphi_2^{\ominus'} \geq 0.405 \text{ V}$, 可使用氧化还原滴定。

(2) $n_1 \neq n_2 = 1$ 取 n 为 n_1 、 n_2 的最小公倍数

$$\lg K' = (\varphi_1^{\ominus'} - \varphi_2^{\ominus'}) n / 0.059$$

$$\lg K' = 3(n_1 + n_2) \text{ 或 } \varphi_1^{\ominus'} - \varphi_2^{\ominus'} \geq 3(n_1 + n_2) 0.059 / n$$

(3) 计量点时电极电位

$$\varphi_{\text{sp}} = (n_1 \varphi_1^{\ominus'} + n_2 \varphi_2^{\ominus'}) / (n_1 + n_2)$$

$$\begin{cases} n_1 = n_2 & \varphi_{\text{sp}} \text{ 位于中间} \\ n_1 \neq n_2 & \varphi_{\text{sp}} \text{ 靠近 } n \text{ 大者} \end{cases}$$

(4) 选择指示剂: 一般理论——变色电极电位 $\varphi^{\ominus'}(\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red}))$ 与计量点电势 φ_{sp} 一致或接近。

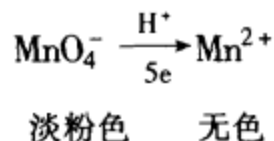
21. 氧化还原滴定指示剂种类、特征及应用

(1) 自身指示剂: 利用滴定剂或被滴定液本身的颜色变化来指示滴定终

点,这种滴定剂或被滴定物质起着指示剂的作用。

特征:自身发生氧化还原反应。

如: KMnO_4 。



滴定无色还原剂,滴定至淡粉色,半分钟内不消失为滴定终点。

(2) 专用指示剂:本身没有氧化还原性质,但它能与滴定体系中氧化态或还原态物质结合产生特殊颜色而指示滴定终点。

特征:形成络合物、络离子。

如:质量分数为 0.5% 无分支淀粉。

应用:碘量法中: $\text{I}_2 + \text{淀粉} \rightarrow \text{蓝色配合物}$

用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 还原 I_2 , $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{C}_6^{2-}$, 蓝色消失。滴定时,先用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴至淡黄色,再加入淀粉(若先加入淀粉,与 I_2 生成稳定配合物)。

(3) 氧化还原指示剂:本身具有氧化还原性质的有机化合物,这种指示剂也发生氧化还原反应,且氧化态和还原态颜色不同,利用指示剂由氧化态变为还原态或还原态变为氧化态的颜色突变,来指示滴定终点。

$\text{In}(\text{Ox}) + ne^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{Red})$ 理论变色范围 $\varphi^{\ominus'}(\text{In}(\text{Ox})/\text{In}(\text{Red})) \pm 0.059/n$

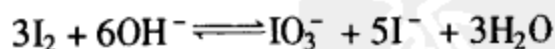
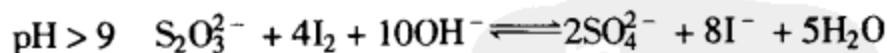
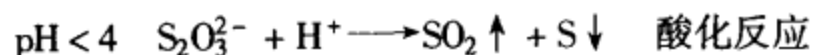
特征:形成配合物、络离子。

应用: $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} - e^- \xrightleftharpoons[\text{还原剂}]{\text{氧化剂}} \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 为试亚铁灵

红色 浅蓝色

22. 碘量法误差

(1) 溶液中 H^+ 浓度中性或弱酸性 $\text{pH} = 4 \sim 9$ 。



(2) I_2 的挥发, I^- 的氧化。

① 防止挥发,溶液中加入足够量的 KI , I_2 形成 I_3^- , 当溶液中含有 4% 的 KI 时,室温下滴定, I_2 的挥发可以忽略。

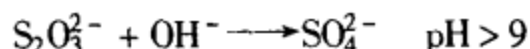
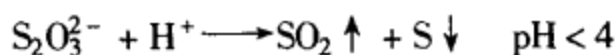
② 酸性溶液中, $4\text{I}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 在中性介质中,反应进行缓慢,可以忽略。

23. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制

(1) 使用煮沸后的蒸馏水:因细菌分解 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

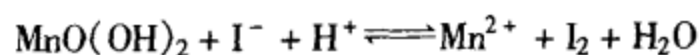
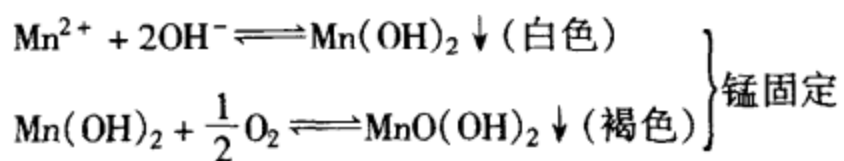
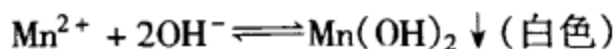
(2) 使用棕色瓶:因易光解。

(3) 经常标定浓度:因歧化,其反应为



24. DO 测定

化学法:锰固定法 $\text{MnSO}_4 + \text{NaOH}$



淀粉

↓

白色沉淀 → 褐色沉淀 → 无色溶液 → 淡黄色 → 蓝色 → 白色

$$\frac{1}{4}\text{O}_2 \sim \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \quad \rho(\text{DO})/(\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 8}{V_{\text{水样}}} \times 1000$$

25. 有机污染物综合指标的工程运用

高锰酸盐指数 水中有机物被 KMnO_4 氧化所需氧量,适用于污染较轻的供水中,饮用水中高锰酸盐指数小于 $2.5 \text{ mg O}_2/\text{L}$

COD 水中有机物被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化所需氧量,用在污染比较重的污水, $\text{COD} < 100 \text{ mg O}_2/\text{L}$

BOD_5^{20} 在有溶解氧条件下,可分解有机物被微生物氧化分解所需氧量,反映水中有机物可生化性,用在工业污染比较重的污水。

DO 在一定温度、压力下水中氧气溶解,反映水中微生物生存状态。

TOC 总有机碳,表示水中有机污染物的真实状况。

水样中,同一种有机物的氧化率大小: $\text{TOC} > \text{COD} > \text{BOD}_5^{20} > \text{高锰酸盐指数}$

26. 指示电极举例

(1) 金属-金属离子电极 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ 作指示电极

(2) 金属-金属难溶盐电极 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ 作参比电极

(3) 均相电极 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 作指示电极

27. 直接电位分析与间接电位分析

基本原理都是原电池原理。

直接电位法是通过测原电池电极电位来求离子浓度和活度,如 pH 值电

极电位法,离子选择电极法。

间接电位法是由滴定剂在终点的电极电位“突跃”而确定滴定终点,并由滴定剂的用量求出被测物质含量,主要用于非水滴定、有色溶液、有胶体沉淀生成。

28. pH 值测定原理及 pH 计使用。

pH 值测定原理: $\text{pH} = -\lg c(\alpha_{\text{H}^+})$

指示电极:玻璃电极(-)

参比电极:饱和甘汞电极(+)

与试液构成工作电池:

(-) $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl} | \text{玻璃膜} | \text{水样} \parallel \text{饱和 KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} (+)$

玻璃电极 $\varphi_{\text{膜}}$ φ_{L} 饱和甘汞电极

$$\varphi_{\text{电池}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \varphi_{\text{L}} + \varphi_{\text{不对称}} - \varphi_{\text{膜}} - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$$

式中 φ_{L} ——液体接界电势(mV)在两种组成不同或浓度不同的溶液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同,而引起的接界电位差。

$\varphi_{\text{不对称}}$ ——玻璃电极薄膜内外两表面不对称引起电位差(mV)

$$\varphi_{\text{膜}} = 0.059 \lg \alpha_{\text{H}^+}$$

$$K = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \varphi_{\text{L}} + \varphi_{\text{不对称}} - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$$

$$\varphi_{\text{电池}} = K - \varphi_{\text{膜}} = K + 0.059 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = (\varphi_{\text{电池}} - K) / 0.059$$

pH 计使用(两点法):选用 pH 值与水样 pH 值接近的标准缓冲溶液,校正 pH 计(又叫定位),并保持溶液温度恒定,以减少由于液接电势,不对称电势及温度等变化而引起的误差,测定水样之前,用两种不同 pH 缓冲溶液校正,校正后,可直接测定水样 pH 值。

酸性:邻二苯甲酸酐(pH=4);中性:磷酸盐(pH=6.36);碱性:硼砂(pH=9.40)

pH < 7 时:① 用 pH=6.86 定零点;② 用 pH=4 定另外一点;③ 水样测定

pH > 7 时:① 用 pH=6.86 定零点;② 用 pH=9.4 定另外一点;③ 水样测定

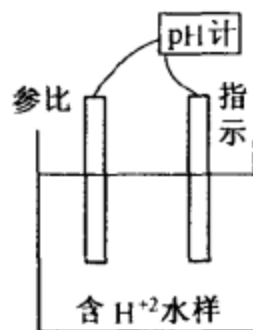
$$\varphi_{\text{电池样}} = K_{\text{样}} + 0.059 \text{ pH}_{\text{样}}$$

$$\varphi_{\text{电池标}} = K_{\text{标}} + 0.059 \text{ pH}_{\text{标}}$$

$$\text{pH}_{\text{样}} = \text{pH}_{\text{标}} + \frac{\varphi_{\text{电池样}} - \varphi_{\text{电池标}}}{0.059}$$

29. 玻璃电极的使用注意事项

(1) $\text{H}^+ + \text{NaGl}(\text{固}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HGl}(\text{固})$ (水合硅胶)



内部溶液 | 水合硅胶层 | 干玻璃层 | 水合硅胶层 || 外部溶液

H^+ $H^+ + Na^+$ Na^+ $Na^+ + H^+$ H^+

相界电势 扩散电位 相界电势

浸泡后的玻璃膜示意图

(2) 水合硅胶层起着玻璃电极作用

(3) 玻璃电极使用之前必须在蒸馏水中浸泡 24 h 以上

① 保证 H^+ 的传递; ② 形成水合硅胶层; ③ 消除不对称电位。

30. 用 pH 标准缓冲溶液来标定 pH 计原因

① 温度影响; ② 生产厂家不同; ③ 电子元件老化; ④ 由于浸泡时间不同而造成误差。另外, 在 pH 计标定过程采用两点法, 用其中的一点来定另外一点。

31. 离子选择电极膜电势数学表达式

$$\varphi = K \pm \frac{2.303 RT}{n_i F} \lg \alpha_i$$

25℃时

$$\varphi = K \pm \frac{0.059}{n_i} \lg \alpha_i$$

式中 φ ——离子选择电极和参比电极的电势差;

K ——常数, 包括内参比电极电势, 膜内表面电势, 液接电势等;

R ——气体常数 8.314 J/(mol·K);

F ——法拉第常数 96 487 C/mol;

n_i ——被测离子电荷数;

T ——绝对温度(K);

α_i ——被测离子活度;

$\pm$ ——阳离子取“+”号, 阴离子取“-”号。

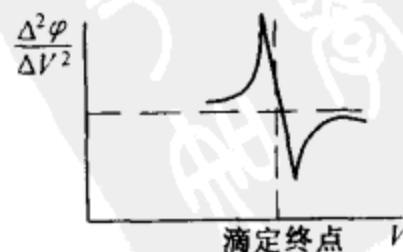
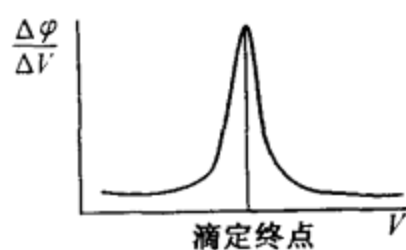
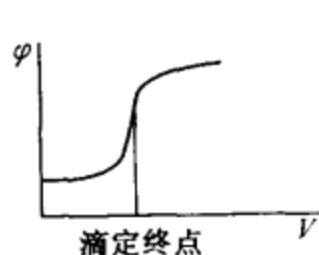
32. 离子选择电极主要性能。

① 与能斯特方程的符合性; ② 选择性; ③ 测定下限; ④ 电极响应速度。

33. 总离子强度调节集中液(TISAB)在离子选择电极测定电极时作用

① 固定离子强度; ② 缓冲和掩蔽干扰离子作用。

34. 电位滴定终点确定



35. 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、离子选择电极
氧化还原滴定	甘汞电极、玻璃电极、钨电极	铂电极
配位滴定	甘汞电极	铂电极、汞电极、银电极、氧银离子选择电极

36. 电导分析法应用

① 检验纯度;② 判断水体受污染状况;③ 判断水中 DO 含量;④ 估计水中可滤残渣含量。

37. 朗伯 - 比尔定律

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon CL$$

式中 A ——溶液的吸光度值,表示溶液对光的吸收程度;

I_0 ——入射光强度;

I_t ——透过光强度;

ϵ ——摩尔吸收系数;

C ——溶液中溶质浓度(mol/L);

L ——样品溶液的光程(cm);

$A = KC$,物质的含量与 A 成正比,物质的含量不影响 $\lambda_{\max}$ 的位置。

ϵ 对某一个化合物在一定波长下是一个常数,透光率 $T = I_t/I_0 = 10^{-\epsilon CL}$ 。

朗伯 - 比耳定律数学表达式是吸收光谱法定量的理论依据,即各类吸光光度法的定量依据,吸光度最佳测试范围: $A = 0.2 \sim 0.7$ ($T = 20\% \sim 65\%$), $A \propto C$ 。

只有测量浓度适中,透光率才适中,才能取得最佳吸光度读数范围。

38. 标准曲线(工作曲线) $A = KC$

以吸光度 A 为纵坐标,以浓度 c 为横坐标作图,得到通过原点的直线,用来对未知样品进行定量分析。

标准曲线偏离:① 非单色光引起的偏离,措施为选择好的分光光度计,选择合适的浓度、波长;② 显色反应及条件引起的;③ 介质不均匀。

39. 分光光度法特点

① 灵敏度高;② 选择性好;③ 准确度高;④ 操作简便快速;⑤ 应用范围广。(分光光度法采用棱镜或光栅等分光器将复合光变为纯度较高的单色光)

$$A = \sum_i \epsilon_i c_i L$$

吸光度具有加和性,当含有 i 种吸光组分时,总吸光度等于各吸光组分吸光度之和。

40. 分光光度计组成

(1) 光源。

(2) 单色器(分光系统):棱镜分光、光栅分光。

作用:将复合光分解为按波长顺序排列的单色光。

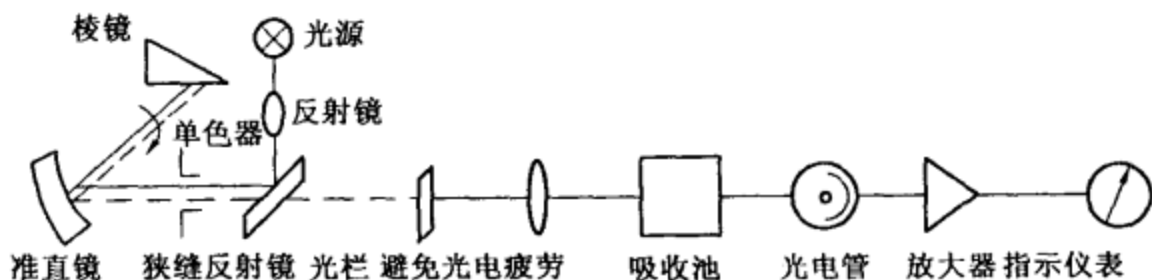
组成:色散元件(棱镜、光栅)狭缝、透镜准直镜系统。狭缝选择不减小吸光度时的最大狭缝宽度。

(3) 样品室。

(4) 检测器。作用:将透过吸收池的光信号变成可测量的电信号,在可见—紫外分光光度中多用光电管和光电倍增管。

(5) 显示仪表。

41. 721 分光光度计



操作过程:① 打开开关;② 用波长旋钮调节至所需波长 $\lambda_{\max}$ 打开盖,在比色皿中依次放参比和样品,调节旋钮使 $A \rightarrow \infty$, $T \rightarrow 0\%$;③ 合上盖,使参比透过光,调节旋钮使 $A \rightarrow 0$, $T \rightarrow 100\%$;④ 重复②③三次;⑤ 不用换参比,用比色皿架依次拉出样品,测定相应的吸光度值。

注:每调一次波长,需要重新调零点,仪器不测定时,应打开暗箱盖,以保护光电管。

42. 互补色光

当白光通过一溶液,如果溶液选择性吸收某些波长的色光而让那些未被吸收的色光透射过去,即溶液呈现透射光的颜色,吸收的色光和透过去的色光称为互补色光。



43. 显色反应及其影响因素

(1) 显色反应:络合反应、氧化还原反应、缩合反应、重氮化—偶合反应。

(2) 显色剂选择:① 显色剂与待测物形成络合物的颜色要深、灵敏度高;

② 选择性(专属);③ 稳定性(颜色要稳定有确定组成)。

(3) 影响因素:① 显色剂用量;② 溶液的酸度、pH 值;③ 显色温度;④ 显色时间;⑤ 溶剂;⑥ 溶液中共存离子影响。

(4) 干扰离子:影响:① 干扰离子本身有颜色,且与待测离子颜色相似;

② 共存离子与显色剂反应形成络合物 $\begin{cases} \text{络合物有颜色} & \text{干扰} \\ \text{络合物无颜色} & \text{消耗浓度} \end{cases}$;③ 与待测组分反应;④ 干扰离子是强的氧化剂、还原剂、破坏显色剂。

消除:① 选择性好的显色剂;② 控制溶液 pH;③ 掩蔽;④ 分离(萃取蒸馏、沉淀);⑤ 选择特殊波长。

44. 空白溶液的选择(调零)(参比溶液)

(1) 样品无色 显色剂无色 空白:蒸馏水

(2) 样品无色 显色剂有色 空白:显色剂

(3) 样品有色 显色剂无色 空白:样品

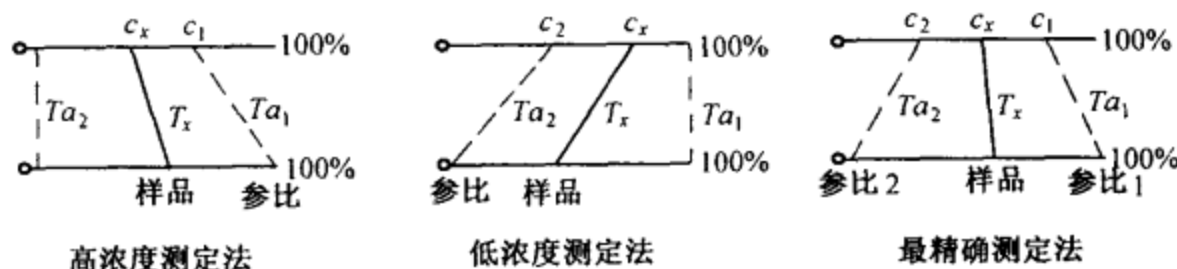
(4) 平行操作空白

45. 示差分光光度法

示差法:在一定波长下,测量的吸光度值是样品溶液与参比标准溶液之差。

$$\Delta A = \epsilon L \Delta c$$

示差分光光度法分为最精确测定法、高浓度测定法、低浓度测定法。



普通分光法与示差分光光度法区别:

① 普通分光法以空白溶液或纯溶剂作参比。

示差法用比样品溶液浓度稍低或稍高的标准溶液作参比。

② 普通分光光度法只适用于微量组分分析。

示差分光光度法不仅适用痕量组分分析,而且更适用于高组分分析,扩大了测量范围。

③ 普通分光光度法灵敏度高,但误差较大。

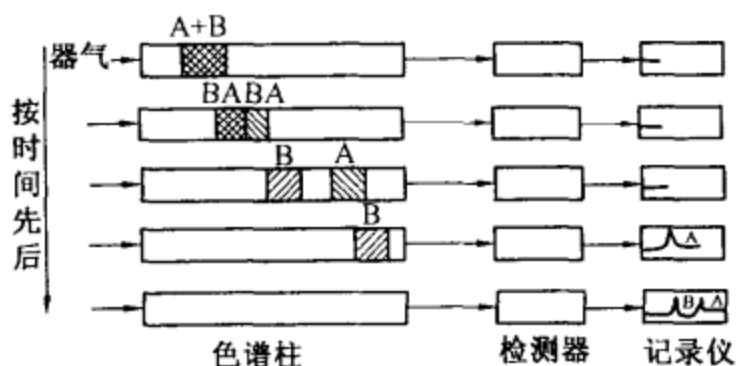
示差分光光度法充分利用仪器灵敏度,扩展了读数标尺,大大提高了读数准确性。

示差分光光度法中重要的是选择适当浓度溶液作参比溶液,参比溶液浓

度越接近样品溶液,测定结果越准确。

46. 气相色谱分离原理、分离过程

(1) 利用不同物质在两相中具有不同的分配系数,当两相做相对运动时,水样中的各组分,就在两相中经反复多次的分配,使得原来的分配系数只有微小差别的各组分产生很大的分离效果,从而将各组分分离开来。



(2) 水样由载气携带进入色谱柱时,立即被固定相所吸附或溶解,首先形成一条狭窄的混合谱带,随着载气不断通入,被吸附或溶解的组分又从固定相中脱附或挥发下来,当脱附或挥发下来的组分随着载气向前移动又被固定相吸附或溶解时,随着载气流动,吸附脱附或溶解挥发过程反复进行。由于各组分性质差异,固定相对它们吸附或溶解能力不同,它们在柱中移动速度不同,较难被吸附或溶解度小的组分,就易被脱附或挥发,逐渐走在前面,停留在柱中时间比较短,而容易被吸附或溶解度大的组分,就“走”在后面,经过一定时间间隔后彼此分离,它们最终在载气携带下,按时间顺序流出谱柱,检测器测得色谱峰。

(3) 两个重要特征:① 试样中各组分在柱中不等速迁移(色谱的热力学因素造成的);② 每种组分在流经柱子后要发生谱带的扩散分布(色谱的动力学因素造成的)。

47. 气相色谱组成、作用

- (1) 气路系统:提供流动相(载气)使样品经过整个系统。
- (2) 进样系统:进样品、汽化。
- (3) 分离系统:由于固定相对样品的吸附溶解能力不同而使样品分离作用。
- (4) 检测系统:将各组分的浓度转变为电信号,作为定量、定性分析基础。
- (5) 电路系统:显示电信号(记录系统)。

48. 色谱柱填充、老化

填充:填充固体时用负压真空泵抽入;填充液体时涂渍在担体上(担体:惰性的固体,具有较小吸附力)。

老化:时间至少 2 h,温度高于柱温 5~10℃,色谱柱使用前重要步骤是利

用不含样品的载气吹扫,以去除低沸点有机杂质。

选择原则:① 分离能力(柱的性质);② 相似相溶原则(柱的极性)。

性能指标:有效理论塔板数($n_{\text{有效}}$),描述柱分离效能;

有效理论塔板高度($H_{\text{有效}}$), $H_{\text{有效}} = L/n_{\text{有效}}$,描述柱分离效能;

分离度(R),比较有效地说明色谱柱分离效能。

49. 板高影响因素与速率理论

速率理论

$$H = A + B/u + Cu$$

式中 A ——涡流扩散项;

B ——分子扩散项;

C ——传质阻力项。

因素:① 固定相填充均匀程度,越均匀越好;② 载体粒度越小越好;③ 固定液的液膜越薄越好;④ 载气气体的相对分子质量有一个最佳值;⑤ 载气的流速也有一个最佳值。

50. 检测器分类、性能指标

性能指标:

① 灵敏度 S ;② 敏感性 D ;③ 最小检出限;④ 响应时间;⑤ 线性范围。

分类:

浓度型:① TCD:热导检测器(可测 CO 、 CO_2 等永久气体、简单烃类化合物);② ECD:电子捕获检测器(电负性大的卤代烃),放射源 Ni 发射电子束,电子捕获。

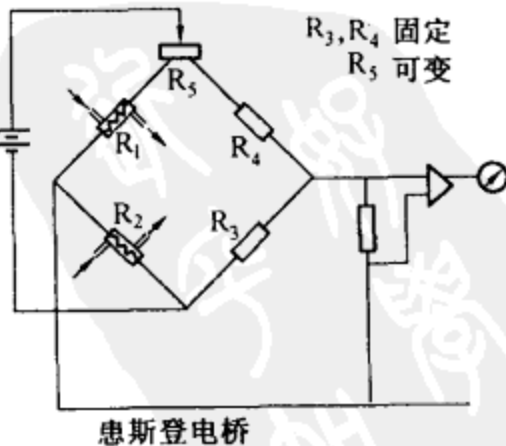
质量型:① FID:氢火焰检测量(适用于含 C 、 H 、 O 的醇、酚、醛、酮、羧酸等);② FPD:火焰光度检测器(硫磷检测器)(测硫、磷、农药、洗涤剂)。

51. 热导检测器 TCD 工作原理

(1) 调零 $R_1 R_3 = R_2 R_4$, $E = 0$, 无信号, 基线。

(2) 通载气:载气具有同一热导系数,则载气对两臂热丝的温度影响一样,电阻变化相同, $\Delta R_1 = \Delta R_2$, $(R_1 + \Delta R_1) R_3 = (R_2 + \Delta R_2) R_4$, 桥路仍处于平衡, $E = 0$, 记录的为基线。

(3) 载气和样品进入测量臂,参比臂仍为载气,含有被测组分的载气与纯载气导热系数不同。则两臂被带走热量不同,热丝温度变化不同,因而电阻变化不同, $\Delta R_1 \neq \Delta R_2$, $(R_1 + \Delta R_1) R_3 \neq (R_2 + \Delta R_2) R_4$, 电桥失

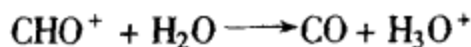
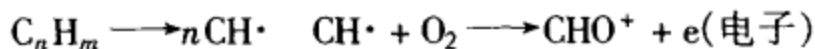


去平衡, $E \neq 0$, 有信号输出至记录仪。

52. 氢火焰离子化检测器 FID 工作原理

(1) 当仅通入 H_2 、 O_2 到离子化室燃烧时, 形成离子很少, 两电极间因离子定向运动而形成的电流极微小, 形成基线。

(2) 当某有机物随载气进入火焰中时, 一部分发生电离, 如



高温时, 烃类有机物裂解生成自由基, 氧化成正离子及电子。

(3) 在外电场作用下, 正离子及电子或某些负离子, 分别流向极化极和收集极, 形成与有机物质量成正比的微电流, 经高电阻, 产生电压信号, 放大后输入记录器。

53. 气相色谱定性与定量分析

定性: 目的为确定试样组成, 即每个色谱峰所代表物质。

依据: 在一定固定相和操作条件不变时, 任何一种物质都有确定的保留时间 t_R 或保留体积 V_R , 它们不受混合物中其他共存组分影响。

方法: ① 利用保留时间 t_R 或保留体积定性; ② 利用相对保留值定性; ③ 利用峰高增加法定性; ④ 与其他仪器配合定性。

定量: 依据是在一定条件下, 被测物质的量 m_i 与检测器上产生的响应信号峰面积 A_i 或峰高 h_i 成正比

$$m_i = f_i A_i, \quad m_i = f_i h_i$$

式中 f_i ——校正因子。

峰面积: ① 对称峰面积

$$A_i = 1.065 \times h_i \times W_{\frac{1}{2}}$$

② 不对称峰面积

$$A_i = h_i \times \frac{1}{2} (W_{0.15} + W_{0.85})$$

③ 自动积分仪

方法: ① 标准曲线法(外标法), 峰高 h 或峰面积标准曲线法;

② 内标标准曲线法, m_s 作内标

$$\frac{m_1}{m_s} = \frac{A f_i}{A_s f_s} \quad m_i = A f_i m_s / (A_s f_s)$$

③ 归一化法, 所有组分都要测出

$$W_i / \% = \frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i} \times 100$$

54. GC/MS 用于分析饮用水中有机物时水样的预处理程序

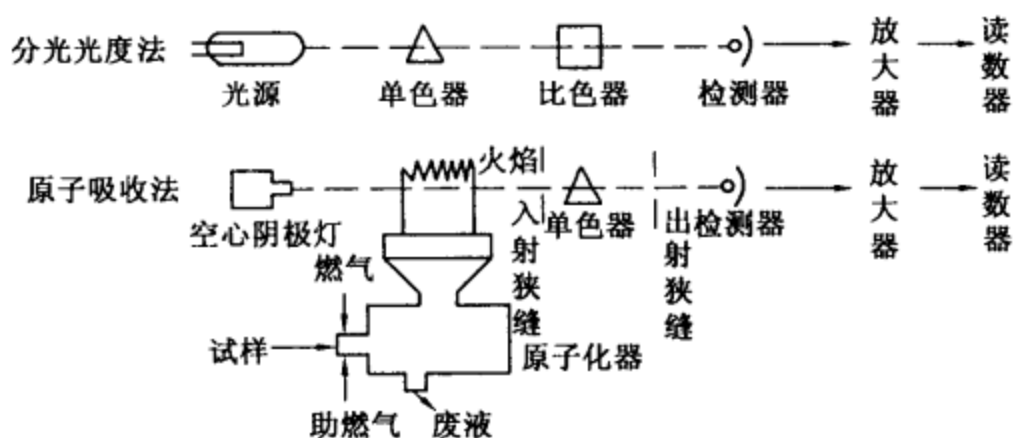
- (1) 对于采用 XAD 系列大孔树脂之前,应用索氏提取器分别以甲醇、乙醚、乙腈各淋洗 24 h,处理后的树脂用甲醇保存;
- (2) 将树脂装填到吸附柱中;
- (3) 按照浓缩倍数取水样 25 ~ 50 L 过滤;
- (4) 用乙醚洗脱后放入 K-D 蒸发器浓缩;
- (5) 进行 GC-MC 分析。

55. 原子吸收光谱法测定水中金属元素基本原理

原子吸收光谱法:基于水样蒸气中的基态原子,对光源发出的该种元素的特征波长的光吸收程度大小进行定量的方法。

以测定试样中 Mg 含量为例,试样溶液喷成雾状进入燃烧火焰,在火焰温度作用下,待测元素化合物(如 MgCl_2)蒸发并解离成(Mg)原子蒸气。另一方面,由特别的光源辐射出具有待测元素(Mg)的特征谱线的光,在通过上述一定厚度的原子蒸气时,被其中的基态原子所吸收而减弱,通过单色器分光,由检测器检测出(Mg)特征谱线光被减弱的程度,即可确定试样中待测组分(Mg)的含量。

56. 原子吸收光谱法与分光光度法的区别



区别:① 位置不同:在分光光度法的光度分析中单色器在比色器前,原子吸收法的光度分析中单色器在原子化器后;② 原子吸收要求将待测元素的共振线与其他分开就行,分辨率不是很高;③ 原子吸收入射出射狭缝可调;④ 分光光度法是分子吸收(配合物);原子吸收光谱法是原子吸收,吸收光的是基态原子。

57. 原子吸收光谱仪组成、作用

(1) **光源** → **原子化系统** → **分光系统** → **检测系统** → **放大指示系统**

(2) 光源:锐线光源、空心阴极灯、产生吸收共振线、提供分析线。

原子化系统:使试样中的待测元素(化合物形式存在)变成基态原子蒸气。

分光系统:(单色器)将欲测的吸收线和其他谱线分开,即将其共振吸收线分离出来。

检测系统:光信号转换成电信号(光电倍增管)。

放大指示系统:显示、记录。

(3) 原子吸收对光源的要求:必须自己发射待测元素的特征共振辐射,且其反射共振线的半宽度要明显小于吸收线半宽度,强度大而稳定,背景信号低。① 共振线强度足够高;② 锐线;③ 辐射线强度稳定,背景小。

58. 火焰原子化组成、作用

(1) 雾化器:将试液雾化,使之形成气溶胶,原子化器关键部件,要求雾化效率高,喷雾稳定,雾化颗粒细小。

(2) 预混合室:将试样雾滴进一步细化,使试样雾、燃气、助燃气充分混合。

(3) 燃烧室:利用火焰热能气化,把待测元素化合态变成基态原子。

59. 非火焰原子化(高温石墨炉原子化,低温化学还原原子化)

高温石墨炉原子化:① 干燥:去除溶剂;② 灰化(分解):使测沉物盐类分解,赶走阴离子,破坏有机物,去除挥发性基体;③ 原子化:以化合物存在的待测物蒸发离解为基态原子;④ 高温除残:清除残留分析物,减少记忆效应。

60. 原子吸收分光光谱法测量条件选择

(1) 分析线:① 通常选用共振吸收线为分析线(灵敏度高);② 在共振线存在谱线干扰或待测物浓度足够高时,可以选择灵敏度较低的非共振线作为分析线。

(2) 狭缝宽度:过宽:① 增大出射光强度,有利于测定灵敏度提高;② 有可能临近谱线与分析线一同进入,反而使灵敏度降低;过窄:光强减弱、灵敏度降低;最佳:不引起吸光度降低的最大狭缝。

(3) 空心阴极灯工作电流:

过小:① 光强减弱,灵敏度降低;② 不稳定,一会儿明,一会儿暗。

过大:① 谱线变宽,灵敏度降低;② 使用寿命降低。

原则:保证光强足够高,而且稳定的条件下使用低的工作电流。

(4) 火焰:① 温度要适当,要使待测元素都变成基态原子的温度;② 燃助比通过实验确定。

(5) 燃烧器高度:中间薄层区(温度最高)。

(6) 光电倍增管:最佳工作电压,最大值约(1/3 ~ 2/3)。

61. 锐线光源

锐线光源 ΔV 很小,谱线半宽度比原子吸收谱线半宽度要小得多,只要该

锐线光源中心频率与原子吸收谱线中心频率一致,就可假定吸收系数在 $\Delta\nu$ 范围内不随频率而变,并可用中心频率处吸收系数 K 来表征原子蒸气对入射光的吸收特征: $A = KC$ 。

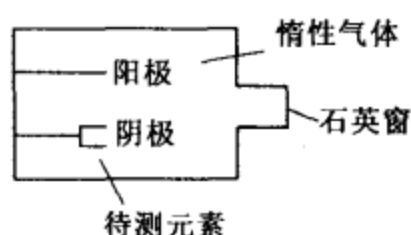
62. 原子吸收分光光度法定量依据

假定基础:① 吸收线宽度,主要取决于多普勒宽度;② 在吸收线变宽的 $\Delta\nu$ 频率范围内,吸收系数不变,并以峰值吸收系数 K_0 来表示;③ 基态原子数 N_0 近似等于总原子数 N ;④ 通过吸收层的辐射强度在整个吸收光程内保持恒定。

63. 空心阴极灯

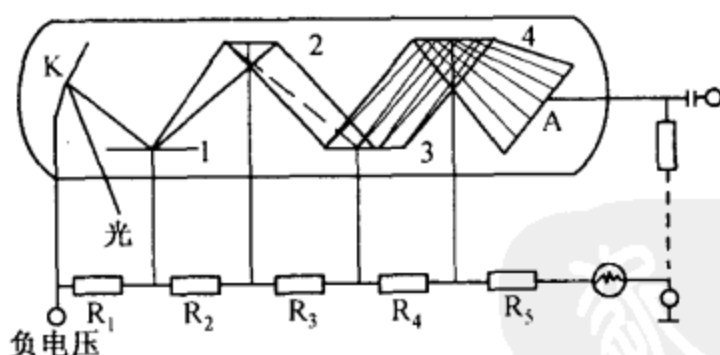
两极间加电压,在电极作用下,阴极内壁产生的电子飞向阳极的过程中与惰性气体原子碰撞使之电离,正惰性气体离子从电场获得动能向阴极内壁猛烈轰击,使阴极表面金属原子从晶格中溅射出来。

此外,阴极因通电致热导致表面金属蒸发,溅射出来的原子与蒸发出来的原子再与电子惰性气体原子或离子发生碰撞激发,从而发射出阴极材料相应元素的特征共振辐射线。



64. 光电倍增管

阴极 K 受到光子撞击时,发出光电子 K,释放的一次光电子撞击倍增极,就可产生增加了若干倍的二次光电子,这些电子再与下一级倍增极撞击,电子数依次倍增,经过多次倍增,最后一级比最初阴极放出光电子多 10^6 倍,最后倍增了的光电子射向阳极 A 形成电流。



65. 水样保存

目的:① 减慢化学反应速度,防止组分分解和沉淀产生;② 减慢化合物或配合物的水解和氧化还原作用;③ 减少组分挥发溶解物理吸附;④ 减慢生物化学作用。

方法:① 加入保存试剂,抑制氧还原、生化作用;② 控制 pH、冷藏、冷冻、降低化学反应速度和细菌活性;③ 选择适当材料的容器保存。

66. 水样预处理

萃取:在待分离物质的水溶液中加入与水互不相溶的有机溶剂,借助于萃取剂分开,使一些组分进入有机相,另一些组分仍留在水中,分离两相,即达到分离目的,这样的分离过程称为溶剂萃取分离法。分配系数 $KD = \text{萃取剂中有机物含量} / \text{水中有机物含量} = c(A)_{\text{有}} / c(A)_{\text{水}}$, 萃取剂选择根据相似相溶原则。

其他水样预处理技术还包括:过滤、浓缩、蒸馏、吸附、蒸发、消解、沉淀等。



第五章 模拟试题及解答

模拟试题一

一、解释下面基本概念(每题 2 分,计 10 分)

1. 校正保留体积
2. 指示电极
3. 工作波长
4. 生物化学需氧量
5. 滴定度

二、填空题(每空 1 分,计 20 分)

1. 摩尔法测定水中氯离子(Cl^-)时,需做_____试验,并加入少许_____做底衬,发生的相应化学反应为_____。
2. EDTA 配合物的条件稳定常数 K'_{MY} 说明了_____。溶液酸度越小,则 K'_{MY} 越_____。
3. 朗伯 - 比尔定律的摩尔吸光系数 ϵ 表示溶液的浓度为_____,在液层厚度为_____时的吸光度。它在一定特征波长下是_____,其值的相对大小反映了溶液_____。
4. 原子吸收光谱中,选择的特征谱线为基态原子和第一激发态之间的_____,提供特征谱线的光源为_____,原子吸收分光光度计的心脏部件是_____,其作用为_____。
5. 气相色谱中的四种检测器分别为_____,_____,_____,_____。
6. 判断 $n_1 = n_2 = 1$ 型氧化还原反应完全程度,可用条件平衡常数 K' ,写出 K' 与氧化还原电极电势的关系以及相应的判据_____。

三、论述题(每题 5 分,计 10 分)

1. 精密度和准确度关系。
2. 如何定量描述水环境受有机物污染的程度。

四、实验题(每题 5 分,共计 30 分)

1. 写出溶解氧测定中所需化学反应的方程式,并指明每一个化合物或生成物的名称。
2. 写出 721 型分光光度计的使用方法。
3. 设计一个测定水中镁离子含量的方案(不要写出详细步骤以及所涉及

的药品浓度,但要指明具体的计算过程)。

4. 怎样用最方便的办法确定水中只有 HCO_3^- 碱度?

5. 化学耗氧量 COD 测定中,你在溶液回流过程中都发现了什么颜色? 分别代表什么物质?

6. 写出如何测定饮用水的色度和浊度。

五、计算题(1、2 题各 5 分,3、4 题各 10 分,计 30 分)

1. 欲配制 500 mL 0.1 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,问需称取多少克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (其摩尔质量为 248 g/mol)?

2. 用玻璃电极和饱和甘汞电极组成的 pH 计测水样的 pH 值,标样和水样测得的电势分别为 0.250V 和 0.271V,标样的 pH 值为 4.002,问水样的 pH = ?

3. 将 1.200 g 锰矿砂样溶于浓 HCl 中,产生的氯气通入浓的 KI 溶液中,将其体积稀释到 250 mL。取此溶液 25.00 mL,用 0.100 2 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定,用去 19.60 mL。求该矿样中 MnO_2 的质量分数(MnO_2 的摩尔质量为 87 g/mol)。

4. 用紫外光谱法测 ClO_2 含量, $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$, $L = 1 \text{ cm}$ 。贮备液质量浓度为 $1 \mu\text{g/mL}$,取 0.0 mL、1.0 mL、3.0 mL、5.0 mL 和 7.0 mL 配制成系列标准溶液,定容至 50 mL,并测它们的吸光度 A ,结果如下:

ClO_2 标准溶液/mL	0.0	1.0	3.0	5.0	7.0
A	0.00	0.07	0.20	0.35	0.50

今有 ClO_2 消毒水样,为测剩余 ClO_2 ,取水样 5 mL,定容至 50 mL,相同条件下测定吸光度 $A = 0.24$,请用标准曲线法求出水样中 ClO_2 含量(用 mg/L 表示)。

模拟试题一答案

一、解释下面基本概念

1. 它是校正保留时间 t_R 与载气流速 F_c 的乘积,即 $V_F = t'_R \times F_{c0}$ 。

2. 指示电极是电极电势随着溶液浓度变化而变化的电极。

3. 工作波长是指特征吸收曲线上最大吸收峰所对应的波长 $\lambda_{\max}$ 。

4. 在一定时间、一定反应温度下,水样发生生物化学反应所消耗水中溶解氧的量,以 BOD_5^{20} 表示。

5. 1 mL 标准溶液相当于被测物质的质量,用 $T_{S/X}$ 表示,单位为 g/mL。

二、填空题

1. 空白 CaCO_3 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4$

2. 配合物的稳定性 小

3. 1 mol/L 1 cm 定值 对光的吸收能力强弱

4. 共振谱线 空心阴极灯 原子化器 把被测组分激发成基态原子

5. 电子捕获检测器 热导池检测器 氢火焰检测器 火焰光度检测器

6. $\lg K' \geq 6$ $\varphi_{\text{氧}}^{\ominus} - \varphi_{\text{还}}^{\ominus} \geq 0.04 \text{ V}$

三、论述题

1. 精密度是测定结果之间的接近程度,用变异系数试验来表示。准确度是测量值与准确值之间的关系,用加标回收率试验来表示。精密度与准确度之

|| || || || || 准确度低,精密度也低。

2. 定量描述水环境受有机物污染的程度可用如下指标:

(1) 溶解氧(DO);(2) 化学需氧量(COD);(3) 高锰酸盐指数;(4) 总有机碳(TOC);(5) 总有机氧(TOD);(6) 还有氯仿萃取物(CCE);(7) 生物化学需氧量(BOD)。

四、实验题

1. $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ (白)(氢氧化锰)

$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow$ (棕色)(水合氧化锰)

$\text{MnO}(\text{OH})_2 + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ (单质碘)

$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (连四硫酸根离子)

2. 有如下几步:

(1) 接通电源,电源指示灯亮。

(2) 旋转波长调节旋钮,找到所需最大工作波长(λ_{max})。

(3) 打开盖,断开电源,调节旋钮使 $A = \infty$, $T = 0\%$ 。

(4) 盖上盖,调节旋钮,使 $A = C$, $T = 100\%$ 。

(5) 反复调节重复(3)与(4)步几次。

(6) 开始测量。

3. 两步:(1) 首先测定出水中 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的总量,取水样 $V_{\text{水样}}$ (mL),在 pH = 10 的 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中,加入铬黑 T 作指示剂,用标准溶液测定水中总硬度,记录标准浓度 c ,用量 $V_1 \text{ mL}$ 。(2) 在 pH > 12 的 $V_{\text{水样}}$ (加入 NaOH 调节 pH > 12,使 Mg^{2+} 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形式掩蔽),加入钙指示剂,测出水中钙硬度,记录标准溶液浓度 c ,用量 $V_2 \text{ mL}$,浓度单位为 mol/L 。

$$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(V_1 - V_2) \times 100.1}{V_{\text{水样}}} \times 1000$$

4. 用连续滴定法

首先在水样中加入酚酞,发现不用盐酸滴定已经达到终点(即无色), $P = 0$, 然后,加入甲基橙呈现橙黄色,故 $M > 0$ 。所以 $P = 0, M > 0$, 则水中只有 HCO_3^- 碱度。

5. 在化学耗氧量 COD 的测定中,溶液回流过程中颜色变化为:橙黄色→绿色→蓝色→棕红色。

橙黄色代表 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 绿色为 $\text{Fe}(\text{phen})^{3+}$ 与 Cr^{3+} 的混合颜色。

蓝色为 $\text{Fe}(\text{phen})^{3+}$, 棕红色为 $\text{Fe}(\text{phen})^{2+}$ 颜色。

6. 色度:分为表色与真色两部分,在测定色度的过程中,我们通常要配制标准色阶,用水样与标准色阶进行比色法来测定,目视比色法要求从上往下看,接近哪个标准色阶就取其色度值,如果介于某两个标准色阶之间,就取其两者平均值,配制标准色阶通常用 K_2PtCl_6 与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 来配制。

浊度:浊度的测定由实验室中的浊度仪测定,我们可以直接把样品放入浊度仪中,直接读出其数据。

五、计算题

1. 因为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为基准物质,可以直接配制成标准溶液

设称取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 克,所以

$$0.5 \times 0.1 = \frac{y}{248}$$

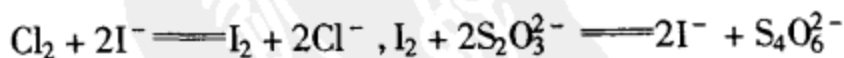
$$y = 248 \times 0.5 \times 0.1 = 12.4$$

即需要称取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 12.4 g。

2. 根据公式 $\text{pH}_{\text{样}} = \text{pH}_{\text{标}} + \frac{\varphi_{\text{电池样}}' - \varphi_{\text{电池标}}'}{0.059}$ 代入数据,则有

$$\text{pH}_{\text{样}} = 4.002 + \frac{0.271 - 0.250}{0.059} = 4.358$$

3. 反应方程式为



故 $\text{MnO}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。

$$w(\text{MnO}_2) = \frac{c(\text{Na}_2\text{SO}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times \frac{1}{2} \times M(\text{MnO}_2) \times \frac{250}{25}}{1.200} \times 100 =$$

$$\frac{0.1002 \times 19.60 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} \times 87 \times \frac{250}{25}}{1.200} \times 100 = 71.2$$

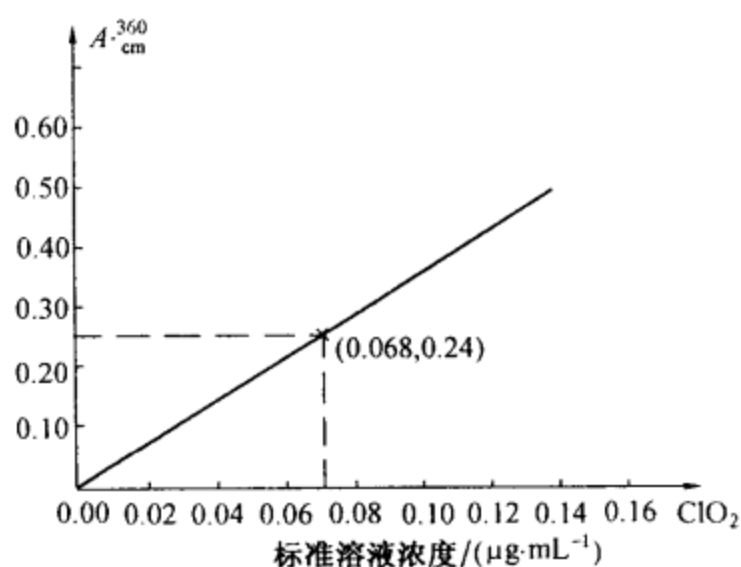
4. 由题意,原始数据列表如下:

ClO ₂ 标准溶液/mL	0.0	0.02	0.06	0.10	0.14
A	0.00	0.07	0.20	0.35	0.50

由 $A = \epsilon Lc = kc$, 列出下面的标准曲线。

由标准曲线, 当 $A = 0.24$ 时, $c = 0.068 \mu\text{g/mL}$, 则

$$\rho(\text{ClO}_3)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0.068 \times 10^{-3}}{10^{-3}} \times \frac{50}{5} = 0.68$$



模拟试题二

一、解释概念(每题 2 分, 计 10 分)

1. 滴定度 2. 封闭现象 3. 原子化器 4. 指示电极 5. 色谱流出曲线

二、填空(每空 1 分, 计 20 分)

1. 评价某分析方法优劣可用_____和_____试验来表示该法的_____和_____。
2. 常用色谱检测器有_____、_____、_____和_____。
3. EDTA 酸效应 $\alpha_{Y(H)} =$ _____, 它表示_____对主体反应能力的影响程度。
4. 电化学分析一般包括_____、_____以及_____。
5. 吸光度 A 与透光率 T 之间的关系_____。
6. 提高氧化还原反应速度的措施有_____、_____和_____。
7. 原子吸收光谱仪的关键部件是_____。
8. 溶解氧 DO 值的大小反应了_____, 如果 $\text{DO} = 0$, 则水体呈_____。

三、回答问题(每题 10 分, 计 20 分)

1. 色质联用技术分析水中有机物时预处理的一般过程是什么?
2. 721 型分光光度计的使用方法及注意事项有哪些?

四、实验与设计题(每题 5 分,计 20 分)

1. 写出溶解氧测定过程中所观察到的现象。
2. 用最方便的办法确定水中只有 OH^- 碱度。
3. 设计一个测定水中 Mg^{2+} 含量的方法(可能含有 Ca^{2+}), 要求写明具体计算过程。
4. 莫尔法测定水中 Cl^- 时, 加入 CaCO_3 和做空白试验的目的是什么?

五、计算题(每题 10 分,计 30 分)

1. 称取铝盐样品 1.000 g, 溶解后加入过量 0.01 mol/L 的 EDTA 溶液 50 mL, pH 值控制在 5~6 之间, 以 XO 为指示剂, 用 0.001 mol/L 锌标准溶液回滴, 消耗 10.90 mL, 求该混凝剂中 Al^{3+} 的质量分数。(Al—31, O—16)

2. 今有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 ($T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.005\ 040\ \text{g/mL}$), 问: (1) 此溶液的浓度为多少? (2) 将 1.050 g 软锰矿试样溶于浓 HCl 中, 产生的 Cl_2 通入浓的 KI 溶液后, 将其稀释至 250.00 mL。从中取 20 mL, 用上述 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 需要 16.02 mL。计算样品中 MnO_2 的质量分数。

3. 水中对硝基苯酚是一重要有机污染物, pH ≥ 10 时呈黄色, $\lambda_{\max} = 400\ \text{nm}$ 。今用吸收光谱法测其浓度 (L 取 1 cm), 对硝基苯酚贮备浓度是 $0.5\ \mu\text{g/mL}$, 标准曲线测定结果如下:

对硝基苯酚/mL	0.0	1.0	3.0	5.0	7.0
A	0.00	0.07	0.20	0.35	0.50

已知比色管体积 25.00 mL, 未知水样取 5 mL, 调 pH ≥ 10 , 测吸光度 $A = 0.28$, 求此水样中对硝基苯酚的含量 (mg/L)。

模拟试题二答案

一、解释概念

1. 在滴定反应中, 1 mL 标准溶液相当于被测物质的质量用 $T_{\text{X/S}}$ 表示, 单位用 g/mL 表示。
2. 由于金属离子与金属指示剂发生作用, 使加入多量的 EDTA 也不能把金属指示剂置换出来, 称为封闭现象。
3. 在原子吸收光谱仪器中, 用高温使样品转变成气化原子基态以供吸收特征光波, 这种仪器为原子化器。
4. 电位测量中电极电势随被测离子的活度或浓度的改变而变化的电极。
5. 色谱仪记录横坐标为 T , 纵坐标为电流 I , 描述 I 随 T 变化的曲线, 称

为色谱流出曲线。

二、填空

1. 加标回收率 变异系数 准确度 精密度
2. ECD TCD FID FPD
3. $c(Y_{\text{总}})/c(Y^{4-})$ $c(H^+)$
4. 电位分析 电导分析 极谱分析
5. $T = 10^{-A}$
6. 升温 增大反应物浓度 加催化剂
7. 原子化器
8. 有机物污染程度 厌氧生物分解有机物污染状态

三、回答问题

1. 预处理过程: ① 过滤除去悬浮杂质; ② 浓度高的有机物萃取; ③ 浓度低的有机物用树脂富集技术将 XAD-2 冲洗 3 次之后用 N_2 将其吹扫剂 K-D 蒸发器中, 使其体积为 50 mL 降到 0.3 mL 左右; ④ 低温保存浓缩后的有机物。

2. ① 打开电源开关; ② 调节波长使之置于合适的波长处; ③ 打开样品池盖, 在比色皿中依次加入参比液和样品液, 同时用“0 透光率”调节, $T = 0$; ④ 合上样品池盖, 进行吸光度调节, 使 $T = 100\%$, $A = 0$; ⑤ 重复上述操作 3 次; ⑥ 用比色器架拉杆依次拉出样品, 记录吸光度值。

注意事项: ① 空白样放在不拉动拉杆时光路正好通过的位置; ② 变化一次波长调一次零; ③ 比色皿中水样不得有气泡。

四、实验与设计题

1. 现象为加入 $MnSO_4$ 和 $NaOH$ 后, 摇动先产生白色沉淀后有棕色浑浊, 静置至沉淀下降后加 HCl 、 KI 出现褐色 I_2 沉淀加淀粉指示剂, 溶液呈蓝色, 用 $Na_2S_2O_3$ 滴定至蓝色消失。

2. 在水样中滴入几滴酚酞指示剂, 然后用标定好的盐酸滴定水样, 滴定至终点, 则 $P > 0$, 若加入甲基橙直接为终点颜色, 则 $M = 0$, 说明水样中只会有 OH^- 碱度。

3. 先用 EDTA, 用铬黑 T 作指示剂, $pH = 10$ 时滴定, 用去 V_1 mL, 再用另一水样, 用钙指示剂 $pH = 12$ 时滴定用去 V_2 mL, 则

$$\rho(Mg^{2+})/(mg \cdot L^{-1}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c(EDTA) \times 1000 \cdot 24}{V_{\text{水样}}}$$

4. 在水样滴定过程中产生 $AgCl$, 生成了微量的白色底色, 为了与其保持一致, 空白中加入白色难溶 $CaCO_3$ 有利于终点颜色的判定。由于 K_2CrO_4 的浓度比理论计算的浓度要高, 影响终点颜色产生时间的准确性, 做空白消除

K_2CrO_4 浓度过高的影响。

五、计算题

$$1. (1) c(Na_2S_2O_3)/(mol \cdot L^{-1}) = \frac{T(Na_2S_2O_3/K_2Cr_2O_7) \times 1000 \times 6}{M(K_2Cr_2O_7)} = 0.103$$

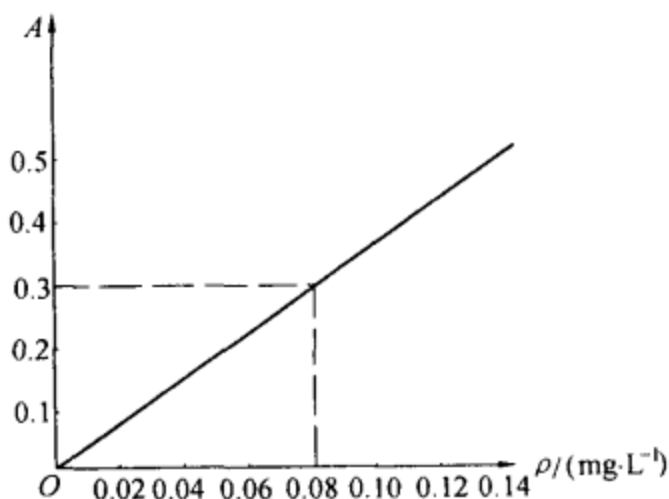
$$(2) n(Cl_2)/mol = c(Na_2S_2O_3) V(Na_2S_2O_3) \times \frac{1}{2} \times \frac{250}{20} = 0.0103$$

$$w(MnO_2)/\% = \frac{n(Cl_2) \cdot M(MnO_2)}{m} \times 100 = \frac{0.0103 \times 86.94}{1.05} \times 100 = 85.39$$

$$2. n(Al^{3+})/mol = V(EDTA) c(EDTA) - V(Zn^{2+}) c(Zn^{2+}) = 3.71 \times 10^{-4}$$

$$w(Al^{3+})/\% = \frac{n(Al^{3+}) \times M(Al^{3+})}{m} \times 100 = \frac{3.71 \times 10^{-4} \times 31}{1} \times 100 = 1.21$$

3.



水样稀释至 25 mL 时,其质量浓度为 0.08 mg/L。

水样中对硝基苯酚质量浓度为 $0.08 \times 5 = 0.4$ mg/L。

模拟试题三

一、概念(每题 2 分,共 10 分)

1. 保留时间 2. 甲基橙碱度 3. 浊度 4. 指示电极 5. 最大吸收波长

二、填空(每空 1 分,共 20 分)

1. EDTA 的酸效应系数用_____表示,其表达式为_____,该系数的数值范围是_____。

2. 气相色谱的四种检测器分别是_____,_____,_____,_____。

3. 提高氧化还原反应速度的措施有_____,_____和_____。

4. 酸碱指示剂的理论变色范围是_____,理论变色点为_____,实际

变色范围常比理论变色点_____,其原因是_____。

5. 原子吸收分光光度计一般由_____,_____,_____,_____组成。

6. 水中硬度按阴离子组成为_____和_____。

三、论述题(每题 5 分,共 10 分)

1. 有机污染物综合指标在水质分析中的应用。

2. 气相色谱的分离原理。

四、实验题(每题 5 分,共 30 分)

1. 如何配制 HCl 标准溶液。

2. 在测定高锰酸盐指数和测定 COD 过程中加入 Ag_2SO_4 的作用,并写出相应的化学反应式。

3. 写出目视比色法的基本步骤。

4. 设计一个测定水中 Fe^{3+} 含量的方案。

5. 怎样测一个 $\text{pH} < 7$ 的水样的 pH 值。

6. 写出莫尔法测定水中 Cl^- 时的 pH 值范围。

五、计算题(每题 10 分,共 30 分)

1. 配制浓度为 50 mg/L 的 Cr^{6+} 标准溶液 500 mL ,应称取多少克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

2. 在用重量法测定水样中硫酸盐的过程中,从试样中得出硫酸钡的质量为 0.0593 g ,水样体积为 500 mL ,试求水样中硫酸盐含量(以 SO_4^{2-} 计)。

3. 用分光光度法同时测定水样中的 MnO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的含量。用 1 cm 比色皿在 $\lambda_1 = 440 \text{ nm}$ 处测得水样吸光度 $A = 0.365$,在 $\lambda_2 = 545 \text{ nm}$ 处测得吸光度 $A = 0.720$ 。已知 MnO_4^- 在两个波长下的摩尔吸收系数分别为 93 和 2350 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在两波长下的摩尔吸收系数分别为 370 和 11 。试求水中 MnO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的浓度(以 mmol/L 计)。

模拟试题三答案

一、概念

1. 流动相携带组分穿过柱长所需要的时间。

2. 以甲基橙为指示剂,用 HCl 标准溶液滴定待测溶液时,溶液颜色恰好由橙黄色变为桔红色时,所消耗的 HCl 标准溶液的用量(mL)。

3. 表示水体浑浊程度的水质指标,以 1 mg SiO_2 溶于 1 L 蒸馏水作为 1 浊度单位。

4. 电极电势随溶液中被测离子浓度或活度的变化而改变的电极。
5. 特征吸收工作曲线上最高峰(即最大吸光度 A 值)所对应的波长 $\lambda_{\max}$ 。

二、填空

1. $\alpha_{Y(H)} \quad \alpha_{Y(H)} = \frac{c(Y)_{\text{总}}}{c(Y^{4-})} \quad \alpha_{Y(H)} \geq 1$
2. ECD TCD FID FPD
3. 增加反应物浓度 提高反应温度 加入正向催化剂
4. $pK_1 \pm 1$ pK_1 窄 人眼对颜色的敏感度不同
5. 光源 原子化器 单色器 检测记录系统
6. 暂时硬度 永久硬度

三、论述题

1. (1) 高锰酸盐指数 在一定条件下,以 KMnO_4 为氧化剂,处理水样时所消耗的量表示还原性有机物综合污染指数,适于测定地表、地下等较清洁水样。

(2) COD 一定条件下,水中能被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化的有机物质的总量,以 mg/L 表示,多用于测定工业废水等污染较严重的水样。

(3) BOD 一定条件下,微生物分解水中有机物进行的生物化学过程所消耗溶解氧的量。 BOD_5^{20} 指在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下,水样在 5 d 前后 DO 的差值。

(4) DO 表示水体中溶解氧气的含量 mgO_2/L , DO 小于标准数值,则水质腐败,变质。

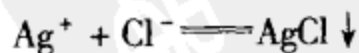
2. 当流动相携带样品通过固定相,由于各组分物质具有不同的吸附溶解能力,在两相之间,不断重复吸附—脱附、挥发—溶解过程,使分配系统的微小差别产生很大的分离效果。

四、实验题

1. ① 配制 NaOH 标准溶液;② 将待测 HCl 适量放入用蒸馏水洗净的锥形瓶,滴 2~3 滴酚酞作指示剂;③ 把滴定管装入 NaOH 标准溶液,滴定到溶液由无色变为红色,记录前后读数差;④ 计算,其公式为

$$c(\text{HCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{V(\text{NaOH}) \times c(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})}$$

2. 在高锰酸盐指数测定中加入 Ag_2SO_4 的作用是消除当 $c(\text{Cl}^-) > 300 \text{ mg/L}$ 时 Cl^- 的干扰,相应反应式为



而 COD 测定中加入 Ag_2SO_4 起催化剂作用,加快有机物的消解。

3. (1) 选择配制标准色阶的化学试剂,可选用 Pt-Co 或 Cr-Co 色阶系

列。

(2) 1 mg/L Pt-Co 相当于 1 度,一般配制 0,1,2,5,10,15,20...

(3) 观察比色管中的凹液面,颜色相近则为该色度,介于两者之间取算术平均值。

4. 试亚铁灵 $\text{Fe(phen)}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe(phen)}^{2+}$
蓝 红

(1) 取含 Fe^{3+} 的水样加入试亚铁灵,溶液呈蓝色。

(2) 用还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准滴定水样使溶液刚好由蓝色变成红色:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{水样})}$$

5.(1) 打开 pH 计电源,仪器预热 30 min。

(2) 安装好电极,其中玻璃电极应事先在蒸馏水中,浸泡 24 h 以上。

(3) 用 pH 试剂检验水样 pH 的范围。

(4) 用 pH = 6.86 的缓冲液校正零点, pH = 4.00 的缓冲液调另一点。

(5) 将电极置于测定样中,表上指针数值即为水样的 pH 值。

(6) 冲洗电极,切断电源。

6. 莫尔法测定水中 Cl^- 的最佳 pH 值范围是 6.5 ~ 7.2,若 $\text{pH} < 6.5$ Cr_4^{2-} 歧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,减少指示剂量而增加 Ag^+ 的消耗;若 $\text{pH} > 10$, Ag^+ 会生成 Ag_2O 沉淀,而在 $\text{pH} = 7.2 \sim 10$ 之间,则会有 NH_4^+ 存在会发生络合反应



五、计算题

1. 解: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的量(mmol)为

$$\frac{50 \times 0.5}{52 \times 2} = 0.24$$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量为(g)为

$$\frac{0.24 \times (39 \times 2 + 52 \times 2 + 16 \times 7)}{1\,000} = 0.0171$$

应称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.071 g。

2. 解: 水样中硫酸盐含量

$$c(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0.059\,3 \times 1\,000}{(137.3 + 32 + 16 \times 4) \times 500} \times (32 + 16 \times 4) \times 1\,000 = 48.8$$

3. 解: 设 MnO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的浓度分别为 c_1 和 c_2 , 由题意可列方程组为

$$0.365 = 93 \times \frac{c_1}{1\,000} + 2\,350 \times \frac{c_2}{1\,000}$$

$$0.720 = 370 \times \frac{c_1}{1\,000} + 11 \times \frac{c_2}{1\,000}$$

解得

$$c_1/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = 1.94$$

$$c_2/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.078$$

模拟试题四

一、概念(每题 2 分,共 10 分)

1. 特征吸收曲线 2. 酸效应 3. 滴定度 4. 校正保留体积 5. BOD_5^{20}

二、填空(每题 1 分,共 20 分)

1. 评价一个分析方法的可靠程度可以采用_____和_____两种实验。

2. 气相色谱一般由_____、_____、_____和_____组成。

3. 水中碱度的五种组成及相应的连续滴定法判据是_____、_____、_____和_____。

4. 掩蔽技术包括_____和_____。

5. 淀粉是碘量法的_____。

6. TOC 代表_____, ECD 代表_____, HPLC 代表_____, $\alpha_{Y(H)}$ 代表_____。

三、论述题(每题 5 分,共 10 分)

1. pH 值的测定原理是什么?
2. AAS 的结构与工作原理是什么?

四、实验题(每题 5 分,共 30 分)

1. 设计一个测甲基橙碱度的方案。
2. 试亚铁灵的组成和用途。
3. 721 分光光度计的使用方法。
4. 写出高锰酸盐指数测定中的反应式。
5. 余氯测定的基本原理。
6. 实验室中色度测定用标准色阶的配制与色度的测定方法。

五、计算题(每题 10 分,共 30 分)

1. 称取基准物质 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.490 3 g。用水溶解并稀释至 100 mL, 移取此 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 25.00 mL, 加入 H_2SO_4 和 KI, 用待标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至终点, 消耗 24.95 mL, 求 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度。

2. 称取铝盐混凝剂试样 1.200 g, 溶解后加入过量 0.01 mol/L 的 EDTA 溶

液 50 mL, pH 值控制在 5~6 之间, 以 XO 为指示剂, 用 10.0 mol/L 锌标准溶液回滴, 消耗 10.90 mL, 求该混凝剂中 Al_2O_3 的质量分数。

3. 利用二苯氨基脲分光光度法测定铬酸钡的溶解度时, 水中加入过量的 BaCrO_4 , 在 30℃ 的恒温水浴中让其充分平衡, 吸取上清液 10 mL 于 25 mL 容量瓶中, 在酸性介质中以二苯氨基脲显色并用水稀释至刻度, 用 1 cm 吸收池于 540 nm 波长下, 测得吸光度值为 0.200。已知 10.0 mL 标准溶液 (含 Cr 2.00 $\mu\text{g/mL}$) 在同样条件下显色并逐步稀释至 25 mL, 测得 A 为 0.440, 试计算 30℃ 时铬酸钡的溶解度和溶度积 K_{sp} 。

模拟试题四答案

一、概念

1. 以波长 λ 为横坐标、以吸光度值 A 为纵坐标做出的吸收曲线上有起伏峰谷的称为特征吸收曲线。
2. 由于 H^+ 的存在, 使络合剂参加主体反应的能力降低的效应叫酸效应。
3. 指 1 mL 标准溶液相当于被测组分的质量用 $T_{\text{X/S}}$ 表示, 单位是 g/mL。
4. 保留体积与死体积的差称为校正保留体积。
5. 指在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下, 水样在 5 d 前后的 DO 的差值。

二、填空

1. 回收率实验 相对标准偏差
2. 载气 气化室 色谱柱 检测器 记录仪
3. OH^- $M=0$ OH^- 和 CO_3^{2-} $P>M$ CO_3^{2-} $P=M$ CO_3^{2-} 和 HCO_3^-
 $P<M$ HCO_3^- $P=0$
4. 络合掩蔽 沉淀掩蔽 氧化-还原掩蔽
5. 专用指示剂
6. 总有机碳 电子捕获检测器 高压液相色谱 酸效应系数

三、论述题

1. 由于 pH 计内参比电极电势是一包含有相界电势等的固定值 $\varphi_{\text{甘}}$, 根据 pH 计指示电极的读数 φ , 利用公式 $\text{pH} = \frac{\varphi - \varphi_{\text{甘}}}{0.059}$, 可直接得到待测液的 pH 值。

2. AAS 由光源、原子化器、检测系统及记录系统四部分组成。原理: AAS 的光源是空心阴极灯, 发出强的光线, 原子化器是 AAS 的心脏部分, 进入其中的样品组成在高温条件下, 生成基态原子, 并吸收其特征谱线, 记录系统是记录原子吸收特征谱线的情况并加以处理。

四、实验题

1. (1) 取一定体积 V_0 的样品水, 加入甲基橙作指示剂。

(2) 用已知准确浓度 c 的 HCl 滴定, 至溶液颜色由黄色变为橙色即为滴定终点, 记录盐酸的用量 V 。

(3) 由公式求出水样的甲基橙碱度

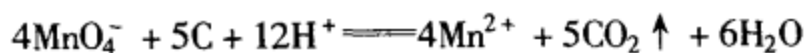
$$T/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{cV}{V_0} \times 1000$$

2. 组成: 由 Fe^{2+} 和邻二氮菲配位而成, $\text{Fe}^{2+} + 3\text{phen} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 。

用途: (1) COD 的测定中, 用做还原剂和指示剂; (2) 在测定水样中 Fe^{2+} 的含量时, 加入邻二氮菲后用做反应的指示剂。

3. ① 打开电源, 指示灯亮, 预热 20 min; ② 调节波长旋钮到所需的波长 $\lambda_{\max}$; ③ 打开暗箱盖, 调节旋钮使吸光率 $T = 0\%$; ④ 将空白参比液放入第一格, 待测样品放入其他格顶盖上暗箱盖, 抽出拉杆, 测参比液, 调节旋钮使 $T = 100\%$, 再推进拉杆测定待测样品, 记录吸光度 A ; ⑤ 样品测定后, 关掉电源。

4. ① 氧化水样中有机物



② 加入过量草酸



③ KMnO_4 滴定草酸



5. 余氯测定用碘量法: 水中具有氯化性的氯能把 I^- 氧化成 I_2 , I_2 再氧化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 生成 I^- , 以淀粉指示剂可测余氯



6. 标准色阶配制:

(1) 直接配制色度为 500 度的标准溶液。

(2) 取相同材料相同形状和大小的比色管 10 支, 放入衬有白色底板的比色管架上。

(3) 依次取 0 mL, 0.5 mL, 1.0 mL, ..., 5.0 mL 标准液, 放入比色管。

(4) 依次加入同样的相同数量的显色剂, 用蒸馏水稀释至同一高度, 即得到色度逐渐变化的标准色阶。

测定: ① 取比色管, 加入待测液至与标准液相同的高度处; ② 在光亮处与标准色阶对比, 同时底部放白瓷板, 并由液面上方俯视观测。③ 取色度相

近的标准比色管,即为该水样的色度。

五、计算题

$$1. c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{0.4903}{294.18} \times \frac{25}{100} \times 6 = 0.1002$$

$$2. w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\% = \frac{(0.010 \times 50.00 - 10.90 \times 10.0 \times 10^{-3}) \times \frac{102}{2} \times 10^{-3}}{1.200} \times 100 = 1.66$$

3. 由铬标准液的吸光度

$A_1 = \epsilon c_1 L$, 所以铬的摩尔吸收系数

$$\epsilon/(\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}) = \frac{A_1}{c_1 L} = \frac{0.440}{\frac{2.00 \times 10^{-6}}{52.00 \times 10^{-3}} \times 1} = 1.144 \times 10^4$$

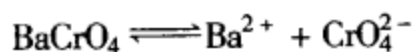
BaCrO_4 的浓度

$$c_2/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{A_2}{\epsilon L} = \frac{0.200}{1.144 \times 10^4 \times 1} = 1.75 \times 10^{-5}$$

10.00 mL 清液中 BaCrO_4 的质量

$$m/\text{g} = c_2 M_{\text{BaCrO}_4} \times 10.00 \times 10^{-3} = 1.75 \times 10^{-5} \times 253.32 \times 10^{-2} = 4.433 \times 10^{-5}$$

$$\text{BaCrO}_4 \text{ 的溶解度}/\text{g} = \frac{4.433 \times 10^{-5}}{10.0} \times 100 = 4.433 \times 10^{-4}$$



所以

$$K_{\text{sp}}/(\text{mol}^2\cdot\text{L}^{-2}) = c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1.75 \times 10^{-5} \times 1.75 \times 10^{-5} = 3.06 \times 10^{-10}$$

模拟试题五

一、解释概念(每题 2 分,计 10 分)

1. 拉平效应 2. 最大吸收波长 3. 参比电极 4. 酸效应 5. 保留时间

二、填空(每空 1 分,计 20 分)

1. 金属指示剂产生封闭现象的原因是_____,消除封闭可采取的措施有_____。

2. 摩尔吸收系数 ϵ 的物理意义是 $c =$ _____, 以及 $L =$ _____ 时的_____。

3. 原子吸收光谱仪一般由_____、_____和_____组成。

4. 水质分析指标一般可分为_____、_____和_____。

5. 溶解氧 DO 测定中用_____法固定 O_2 , 所发生的反应分别为_____、_____和_____。

6. 标准溶液的配制可采取_____和_____法, 但后一种方法需要_____标定。

7. GC/MS 联用技术是利用了 GC 的_____能力和 MS 的_____能力来分析有机混合物。

三、回答下列问题(每题 10 分, 计 20 分)

1. 气相色谱的分离原理。

2. 分光光度计的基本结构和使用方法。

四、实验与设计题(每题 4 分, 计 20 分)

1. 写出化学耗氧量测定过程中烧瓶中颜色的变化以及所发生的反应方程式。

2. 色度测定的一般步骤是什么?

3. 设计一个测定水中总碱度的方案。

4. pH 计如何使用。

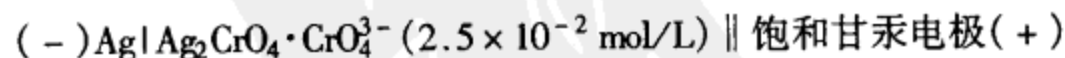
5. 水中 Fe^{2+} 测定中, 选用什么物质作显色剂? 显色配合物的颜色是什么? 写出反应式。

五、计算题(每题 10 分, 计 30 分)

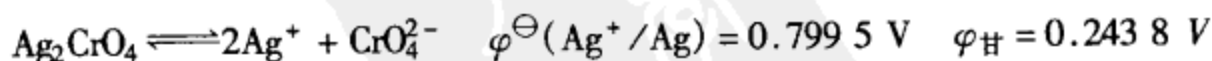
1. 称取铝盐样品 1.000 g, 溶解后加入过量 0.01 mol/L 的 EDTA 溶液 50 mL, pH 值控制在 5~6 之间, 以 XO 为指示剂, 用 0.001 mol/L 锌标准溶液回滴, 消耗 10.90 mL, 求该混凝剂中 Al^{3+} 的质量分数。

2. 今有 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液 ($T(Na_2S_2O_3/K_2Cr_2O_7) = 0.005\ 040\ g/mL$)。问: (1) 此溶液的浓度为多少? (2) 将 1.050 g 软锰矿试样溶于浓 HCl 中, 产生的 Cl_2 通入浓的 KI 溶液后, 将其稀释至 250.00 mL。从中取 20 mL, 用上述 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定, 需要 16.02 mL。计算样品中 MnO_2 的质量分数。

3. 下列电池



测得 $\varphi_{池} = -0.272\ V$, 计算 Ag_2CrO_4 的 $K_{sp}(Ag_2CrO_4)$ 。



模拟试题五答案

一、解释概念

1. 将各种不同强度的酸拉平到溶剂化质子水平的效应。
2. 特征吸收曲线上最大吸收率所对应的波长, 定量依据。
3. 电极电势恒定不变的电极为参比电极通常为正极。
4. 由于 H^+ 的作用使配位剂主体反应能力下降的效应。
5. 流动相携带组分通过色谱柱所需时间, 即为从进样开始到组分最高峰顶的时间。

二、填空

1. $K_{Mn} > K_{MEDTA}$ 沉淀掩蔽 络合掩蔽
2. 1 mol/L 1 cm 吸光度值
3. 某元素特征光源 原子化器 吸收器 检测器
4. 物理指标 化学指标 微生物指标
5. 锰 $Mn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2 \downarrow$ $Mn(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons MnO(OH)_2 \downarrow$
6. 直接法 标定法 先配制近似浓度的操作浓度, 再用基准物质或标准溶液标定
7. 分离 鉴定

三、回答下列问题

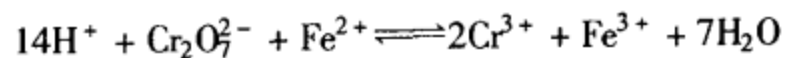
1. 固定相有吸附或溶解作用, 固定相与流动相相对运动时, 组分发生了吸附、脱附或溶解挥发的再分配过程, 吸附溶解能力大的组分后流出色谱柱, 反之先流出色谱柱。

2. 基本结构: 光源 $\rightarrow$ 分光系统 $\rightarrow$ 样品 $\rightarrow$ 光电 $\rightarrow$ 极管 $\rightarrow$ 仪表

使用方法: ① 打开电源开关; ② 调节波长旋钮, 使之置于合适的波长处; ③ 打开样品池盖, 在比色皿中依次加入参比液和样品液, 同时用“0 透光率”调节 $T=0$; ④ 合上样品池盖, 进行吸光度调节, 使 $T=100\%$, $A=0$; ⑤ 用比色皿架拉杆依次拉出样品, 记录下吸光度值。

四、实验与设计题

1. $K_2Cr_2O_7$ (棕黄色) $\rightarrow Cr^{3+}$ (蓝绿色) $\rightarrow Fe(phen)_3^{3+}$ (蓝色) $\rightarrow Fe(phen)_3^{2+}$ (红色)





2. 步骤: ① 用氯铂酸钾和氯化钴(或重铬酸钾和硫酸钴)配制铂钴色阶(或铬钴色阶); ② 将在具塞比色管中配好的色阶在比色后架上依次按色度大小排开, 用水样与色阶对比, 其色度即为与无颜色相同的标准色阶的色度, 若在两浓度之间, 可取其平均值。

3. 水中总碱度的测定: ① 用酚酞作指示剂, 用标定好的 HCl 标准溶液滴定水样, 终点时记录盐酸的用量(或加入酚酞即为无色, 则不需滴定, 记为 P); ② 继续用甲基橙为指示剂, 用 HCl 标准系统滴定水样, 终点时记录 HCl 用量(若加入甲基橙即为橙红色, 则不需滴定), 记为 M ; ③ 确定结果: a. 若 $P > M = 0$, 则为 OH^- 碱度; b. 若 $P > M \neq 0$, 则为 OH^- 和 CO_3^{2-} 碱度; c. 若 $P = M \neq 0$, 则为 CO_3^{2-} 碱度; d. 若 $P < M \neq 0$, 则为 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 碱度; e. 若 $M > P = 0$, 则为 HCO_3^- 碱度。总碱度为: $T = M + P$ 。

4. pH 计的使用:

① pH 计: a. 电极浸泡 24 h; b. 用标准缓冲液定点。

② 用两点法的 pH 值: a. pH < 7 时, 用 pH = 6.86 定零点, pH = 4.0 是另外一点; b. pH > 7 时, 用 pH = 6.86 定零点, pH = 9.40 是另一点。

③ 用公式 $\text{pH}_{\text{待测}} = \text{pH}_{\text{样}} + \frac{n}{0.059}(\varphi_{\text{样}} - \varphi_{\text{测}})$ 得 pH 值。

5. 水中 Fe^{2+} 测定中, 用邻二氮菲作显色剂, 显色配合物, $\text{Fe}(\text{phen})_2^{2+}$ 红色, $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ 蓝色



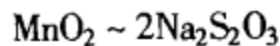
五、计算题

$$1. n(\text{Al}^{3+})/\text{mol} = (V(\text{EDTA})c(\text{EDTA}) - V(\text{Zn}^{2+})c(\text{Zn}^{2+})) = 3.71 \times 10^{-4}$$

$$w(\text{Al}^{3+})/\% = \frac{n(\text{Al}^{3+})M(\text{Al}^{3+})}{m} = \frac{3.91 \times 10^{-4} \times 31}{1} = 1.21$$

$$2. \quad c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mL} = \frac{0.00504}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.10 \text{ mol/L}$$



$$n(\text{MnO}_2)/\text{mol} = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2} \times \frac{250}{20} = 1.00125 \times 10^{-2}$$

$$w(\text{MnO}_2)/\% = \frac{c(\text{MnO}_2)}{m} \times 100 = 82.9$$

$$3. \quad \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varphi_{\text{甘}} - \varphi_{\text{池}} = 0.5158$$

$$\lg c(\text{Ag}^+) = \frac{\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})}{0.059} = \frac{0.5158 - 0.7995}{0.059} = -4.808$$

$$c(\text{Ag}^+) = 1.566 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c(\text{Ag}^+)^2 c(\text{CrO}_4^{2-}) = 6.0 \times 10^{-12}$$

模拟试题六

一、基本概念(2×5=10分)

1. 滴定度
2. 参比电极
3. 半峰宽
4. 金属指示剂的封闭效应
5. 生物化学需氧量

二、论述题(4×5=20分)

1. 如何评价一个分析方法的准确度?
2. 气相色谱的定性方法有哪些?
3. 常见掩蔽技术(要求写出相应方程式)有哪些?
4. pH值的测定原理是什么?

三、填空(1×15=15分)

1. 保存水样的措施有_____、_____和_____。
2. 总硬度是指_____的总浓度。碳酸盐硬度又称_____。
3. 游离氯是指_____和_____,化合氯一般是指由游离氯和_____反应生成。
4. 一般把波长_____至_____ nm 范围内的光叫可见光,752型分光光度计紫外光源和可见光源分别用_____和_____灯。
5. 根据原子化方式不同,可将原子吸收法分为_____和_____两种,原子化器温度_____ K。

四、实验与设计题(5×3=15分)

1. 运用目视比色法测定水中余氯(已知显色剂B为黄色易被氯氧化)。
2. 设计一个地下水总碱度的试验方案。
3. 设计一个铝盐混凝剂中 Al_2O_3 含量试验方案。

五、计算题(10×4=40分)

1. 如何配置含 Cl^- 为 0.1000 mg/mL 的标准溶液?
2. 用碘量法测定水中硫化物时取水样 100 mL, 空白和水样分别消耗 0.0100 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 9.11 mL 和 7.49 mL, 问此水样的硫化物含量(以

S^{2-} 计)。

3. 取 50 mL 水样测其中氰化物。往此水样中加入 150 mL 蒸馏水蒸馏, 接收馏出液 100 mL。取 10 mL 滴定, 消耗 0.013 72 mol/L 的 $AgNO_3$ 标准溶液分别为 3.82 mL(水样)和 0.08 mL(空白), 计算此水样中 CN^- 含量(以 mg/L 计)。

4. 取水样 10.0 mL, 显色测定 $NO_3^- - N$, 吸光度 $A = 0.176$, $NO_3^- - N$ 标准曲线回归方程为 $y = 0.0149x + 0.004$ (x 为 50 mL 水中 $NO_3^- - N$ 的质量, μg), 求水样中 $NO_3^- - N$ 和 NO_3^- 的浓度(以 mg/L 计)。

模拟试题六答案

一、基本概念

1. 1 mL 标准溶液相当于被测组分的质量(用 $T_{X/S}$ 表示, S 为标准溶液, X 为待测溶液), 单位为 g/mL。

2. 电位分析法中, 电极电势为已知的恒定不变的电极称为参比电极。

3. $W_{1/2}$, 指色谱峰高一半处的宽度。

4. 指金属指示剂与金属离子形成的配合物比 EDTA 的配合物更稳定, 以致加入过量 EDTA, 也不能得到终点的效应。

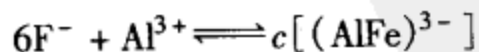
5. 指在规定条件下, 微生物分解水中的有机物所进行的生物化学过程中, 所消耗的溶解氧量, 用 BOD 表示, 单位为 $mg O_2/L$ 。

二、论述题

1. 评价分析方法的准确度的方法有两种: (1) 用某一方法分析标准物质, 据其分析结果确定准确度, 绝对误差或相对误差越小, 准确度越高。 (2) 加标回收法, 在样品中加入标准物质, 测定其回收率, 回收率越大, 方法的准确度越高。

2. 通常用与已知物质对照定性: (1) 利用保留时间或保留体积定性; (2) 利用相对保留值定性; (3) 利用峰高增加法定性; (4) 与其他仪器配合定性, 如 GC/MS。

3. (1) 络合掩蔽, 如用 EDTA 测水中 Zn^{2+} 时, 加入 NH_4F , 掩蔽 Al^{3+}



(2) 沉淀掩蔽, 如测定水样中 Ca^{2+} 含量, 可加入 NaOH, 使 $pH > 2$, $Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \downarrow$; (3) 氧化还原掩蔽, 如测定水中 Bi^{2+} 、 Fe^{2+} 时, 有 Fe^{3+} 干扰, 可加入抗坏血酸或盐酸羟胺, $Fe^{3+} \xrightarrow[\text{盐酸羟胺}]{\text{抗坏血酸}} Fe^{2+}$ 。

4. 用电位法测 pH 值, 是以玻璃电极为指示电极、饱和甘汞电极为参比电

极组成原电池。 $\text{pH}_{\text{样}} = \text{pH}_{\text{标}} + \frac{\varphi_{\text{电池样}} - \varphi_{\text{电池标}}}{0.059}$, 实际测量中, 选用 pH 值与水样 pH 值接近的缓冲溶液校正 pH 计, 并保持溶液温度恒定, 以减少由于液接电势、不对极电势及温度等变化而引起的误差, 校正后的 pH 计, 可直接测定水样或溶液的 pH 值。

三、填空

1. 加入保存试剂 控制 pH 值 冷藏冷冻
2. Ca^{2+} Mg^{2+} 暂时硬度
3. 次氯酸 次氯酸盐 氨水
4. 400 800 氙灯 钨丝
5. 火焰原子化法 无火焰原子化法 2 000 ~ 3 000

四、实验与设计题

1. (1) 准确称取一系列质量的 HOCl 放入具塞比色管中, 用蒸馏水混匀计算出各比色管内对应的 Cl^- 浓度。

(2) 将水样放入同规格比色管中, 加入同量的 B 指示剂, 混合均匀, 稀释至刻度。

(3) 将水样与标准色列进行比较。记录与其颜色最相近的标准比色管的余氯浓度。

2. 以甲基橙为指示剂, 用酸碱滴定法测定。

(1) 用移液管吸取一份地下水水样和一份无 CO_2 蒸馏水各 V mL, 分别放入锥形瓶中, 加入几滴甲基橙指示剂, 摇匀。

(2) 用浓度为 mol/L 的 HCl 滴定水样至刚变为桔红色为止(可与无 CO_2 的蒸馏水的锥形瓶进行比较), 记录用量 T 。

(3) 地下水总碱度为

$$\rho(\text{总碱度, CaO 计})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) T \times 28.04}{V} \times 1\,000$$

3. 采用络合滴定的返滴定法。

(1) 准确称取质量为 m_1 的铝盐混凝剂, 用稀盐酸将其溶解。

(2) 在上面的溶液中加入准确体积的过量 EDTA, 在 $\text{pH} = 3.5$ 的条件下, 加热煮沸, 冷却后, 调节 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 。

(3) 以 PAN 为指示剂, 用 Zn^{2+} 标准溶液返滴定过量的 EDTA 至终点, 由黄色变为红色。

(4) 根据两种标准溶液的浓度和用量, 即可求得铝盐混凝剂中 Al_2O_3 的含量

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\% = \frac{(c(\text{EDTA})V(\text{EDTA}) - c(\text{Zn}^{2+})V(\text{Zn}^{2+})) \times \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{2} \times 10^{-3}}{m} \times 100$$

式中 $c(\text{EDTA})$ 和 $c(\text{Zn}^{2+})$ ——EDTA 和 Zn^{2+} 标准溶液的浓度(mol/L);

$V(\text{EDTA})$ 和 $V(\text{Zn}^{2+})$ ——消耗 EDTA 和 Zn^{2+} 的体积(mL);

$M(\text{Al}_2\text{O}_3)$ —— Al_2O_3 的摩尔质量(102 g/mol);

m ——铝盐混凝剂的质量(g)

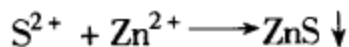
五、计算题

1. 解: 采用直接法, NaCl 为基准物质

$$\frac{0.1000}{35.5} \times 58.54 = 0.1649$$

所以欲配制 0.1000 mg/mL 的 Cl^- 的标准溶液, 需准确称取 NaCl 0.1649 g, 用少量水溶解后, 稀释至 1 L。

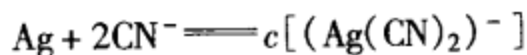
2. 解:



$$c(\text{S}^{2-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times \frac{33.06}{2} \times 1000}{100} = 2.678$$

此水样硫化物含量以 S^{2-} 计, 为 2.678 mg/L。

3. 解:



$$c(\text{CN}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \times (V_1 - V_0) \times 26 \times 2 \times \frac{V_{\text{馏出液}}}{V_{\text{取样}}}}{V(\text{水})} \times 1000 =$$

$$\frac{0.01372 \times (3.82 - 0.08) \times 52 \times 10}{50} \times 1000 = 533.65$$

此水样中 CN^- 的质量浓度为 533.65 mg/L。

4. 解: 由标准曲线回归方程

$$y = 0.0147x + 0.004$$

当 $A = 0.176$ 时, 有

$$x/[\mu\text{g} \cdot (50 \text{ mL})^{-1}] = \frac{y - 0.004}{0.0149} = \frac{0.176 - 0.004}{0.0149} = 11.5436$$

$$\frac{11.5436 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 0.2309$$

$$\frac{0.2309}{14} \times 62 = 1.0226$$

所以水样中 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 的质量浓度 (mg/L) 为

$$\frac{0.2309 \times 50}{10.0} = 1.1545$$

$\text{NO}_3 - \text{N}$ 的质量浓度 (mg/L) 为

$$\frac{1.0226 \times 50}{10.0} = 5.113$$

模拟试题七

一、基本概念 ($5 \times 2 = 10$ 分)

1. 物质的量浓度
2. 拉平效应
3. EDTA 的酸效应
4. 参比电极
5. 色谱峰高

二、讨论下面命题 ($4 \times 5 = 20$ 分)

1. 以钙指示剂 NN 为例, 说明金属指示剂的必备条件。
2. 对比高锰酸盐指数和化学需氧量测定过程中掩蔽和催化作用的异同。
3. 什么是吸收光谱(曲线)? 什么是标准曲线? 它们有何实际意义?
4. 简述气相色谱法的定量方法。

三、填空 ($1 \times 15 = 15$ 分)

1. 原子吸收光谱仪由_____、_____、_____和_____组成。
2. 影响络合滴定的主要因素有_____和_____。
3. ECD 和 FPD 的中文称谓分别为_____和_____。
4. 在分光光度计中, 常因波长范围不同选用不同材料的容器。现有下面两种材料的容器, 各适用于哪个光区: A. 石英比色皿用于_____; B. 玻璃比色皿用于_____。
5. 水中的余氯采用_____法测定, 水中余氯在酸性溶液中与_____作用, 释放出等化学计量的_____, 以_____为指示剂, 用_____标准溶液滴定至终点, 由消耗的标准溶液的用量求出水中的余氯。

四、实验与设计题 ($5 \times 3 = 15$ 分)

1. 氯离子测定中空白实验设计和加入碳酸钙的作用。
2. 设计一个测定铝盐混凝剂中三氧化二铝含量的方案。
3. pH 计的使用及注意事项。

五、计算题 ($4 \times 10 = 40$ 分)

1. 取水样 100.0 mL, 以酚酞为指示剂, 用 0.100 mol/L HCl 溶液滴定至指示剂刚好褪色, 用去 13.00 mL, 再加甲基橙指示剂, 继续用盐酸溶液滴定至终

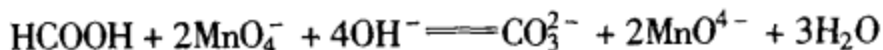
点,又消耗 20.00 mL,问水样中有何种碱度? 其含量为多少(mg/L 表示)?

2. 今有一水样,取一份 100 mL,调节 pH = 10,以铬黑 T 为指示剂,用 10 mmol/L 的 EDTA 滴定到终点,用去 25.40 mL;另取一份 100 mL 水样,调节 pH = 12,用钙指示剂,至终点时用 10 mmol/L 的 EDTA 14.25 mL。求水样中总硬度(以 mmol/L 表示)和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量(以 mg/L 表示)。

3. 电镀废水中的氰化物常以吡啶-巴比妥酸比色法测定。取 200 mL 水样,在 pH < 2 的 H_3PO_4 -EDTA 存在下进行蒸馏,馏出物被吸收于装有 10 mL 质量分数为 2% NaOH 溶液的 100 mL 容量瓶中,定容后取出 10 mL 放入 25 mL 比色管中,以 HAc 调整 pH = 7,加入氯胺 T 及吡啶-巴比妥酸显色定容,用 1 cm 吸收池于 580 nm 处对空白测得 $A = 0.380$,已知当 25 mL 显色液中含有 $3.0 \mu\text{g CN}^-$ 时,吸光度为 0.400,求废水样中氰化物的含量(mg/L 表示)。

4. 称取含甲酸试样 0.540 6 g,溶解于碱性溶液中,定容至 250.0 mL,移取 25.0 mL,加入 0.002 434 mol/L KMnO_4 标准溶液 25.00 mL,反应完全后,酸化,加入过量 KI 还原所有的 Mn 至 Mn^{2+} ,最后以 0.120 5 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 至终点时,用去 20.13 mL,计算试样中甲酸的质量分数。

提示:反应式为



模拟试题七答案

一、基本概念

1. 单位溶液中所含溶质的物质的量,其单位为 mol/L 或 mmol/L,用符号 c 表示。
2. 不同强度的酸被溶剂拉平到溶剂化质子水平的效应称为溶剂的拉平效应。
3. 由于 H^+ 的存在,使配位剂参加主反应能力下降的现象叫 EDTA 的酸效应。
4. 电极电势为已知的在测定过程中恒定不变的电极。
5. 色谱峰顶到基线的垂直距离。

二、讨论下面命题

1. (1) 金属指示剂 In 本身的颜色与显色配合物 MIn 颜色应显著不同。如钙指示剂 NN 为蓝色,而 CaNN 为红色,这样滴定终点时有敏锐的颜色变化,即由配合物 CaNN 的红色变为游离指示剂 NN 的蓝色。

(2) 金属指示剂 In 与金属离子 M 形成的显色配合物 MIn 的稳定性要适当。指示剂与金属离子配合物即显色配合物 MIn 的稳定性必须小于 EDTA 与金属离子配合物 MY 的稳定性。要求: $K_{\text{MIn}} < K_{\text{MY}}$ 至少相差两个数量级, 但必须适当。如显色配合物稳定性太低, 则在计量点之前指示剂就开始游离出来, 提前出现终点, 使变色不敏锐而引起误差; 如果稳定性太高, 则使滴定终点拖后或者得不到终点。

2.(1) 催化作用: 高锰酸盐指数测定过程中起催化作用的为 Mn^{2+} , 而化学需氧量测定过程中起催化作用的为 Ag_2SO_4 。

(2) 掩蔽作用: 高锰酸盐指数测定过程中为防止 Cl^- 的干扰, 可加 Ag_2SO_4 生成 AgCl 沉淀, 除去后再进行测定; 而化学需氧量测定过程中为防止 Cl^- 的干扰, 可加入 HgSO_4 , 使 Hg^{2+} 与 C^- 生成可溶性配合物, 可消除干扰。

相同之处是高锰酸盐指数和化学需氧量的过程中都用到了 Ag_2SO_4 , 不同的是在高锰酸盐指数测定过程中, Ag_2SO_4 的作用是与 Cl^- 生成沉淀去除 Cl^- 的干扰, 而在化学需氧量的测定过程中, Ag_2SO_4 是作为催化剂, 加快反应速度。

3. 吸收光谱曲线: 以不同波长的光依次射入被测溶液, 并测出不同波长时溶液的透光率或吸光度, 然后以波长为横坐标, 以透光率或者吸光度为纵坐标作图, 所得的曲线为吸收光谱曲线。吸收光谱曲线上有起伏的峰谷时, 可作为定性的依据; 测定物质的吸收光谱曲线, 可以找出最大吸收峰对应的波长 λ_{max} , 通常选用 λ_{max} 作为测定水样中某组分的工作波长。

标准曲线: 以吸光度 A 为纵坐标, 以浓度 c 为横坐标作图, 便得到一条通过原点的直线, 这条直线称为标准曲线。标准曲线可用于定量分析, 据朗伯-比尔定律 $A = \epsilon CL$, 在与绘制标准曲线相同的条件下, 测定水样中被测组分的吸光度值, 便可由标准曲线查出对应的组分的含量。

4.(1) 标准曲线法: 绘制标准曲线, 然后在同样条件下进相同体积的被分析水样, 同样测出峰高或者峰面积, 在标准曲线上查出水样中被测组分的浓度或含量。

(2) 归一化法: 若水样中有几个组分, 进样量为 w , 则 i 组分的质量分数 P_i 按下式计算

$$P_i = \frac{m_i}{w} \times 100\% = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \cdots + A_n f_n} \times 100\%$$

(3) 内标法: 选择一内标物质, 以 A_i/A_s 比值为纵坐标, 以标准溶液含量或浓度为横坐标绘制内标准曲线。然后以相同浓度的同一内标物质加入被测样品溶液中, 测出 $A_{\text{样}}/A_s$ 的比值, 并在内标准曲线上查出样品溶液中被测组

分的含量或浓度。

三、填空

1. 光源 原子化器 单色器 检测系统
2. 配合物的条件稳定常数 被滴定金属离子的浓度
3. 电子捕获检测器 火焰光度检测器
4. 紫外光区 可见光区
5. 碘量法 KI I₂ 淀粉 Na₂S₂O₃

四、实验与设计题

1. 由于滴定终点时, AgNO₃ 的实际用量比理论用量稍多点, 因此需要以蒸馏水作空白扣除; 加入 CaCO₃ 可起到陪衬的作用, 更容易识别淡桔红色的滴定终点。

2. 采用反络合滴定法:

(1) 准确称取铝盐混凝剂 $m_{\text{样}}$, 并使其溶解。

(2) 在溶解的样品中加入过量的浓度为 $c(\text{EDTA})$ 的 EDTA 标准溶液 $V(\text{EDTA})$, 调节 $\text{pH} = 3.5$, 加热煮沸。

(3) 冷却后, 调节 $\text{pH} = 5 \sim 6$, 以二甲酚橙 XO 为指示剂, 用浓度为 $c(\text{Zn}^{2+})$ 的 Zn^{2+} 标准溶液返滴定过量的 EDTA, 颜色由红色变为黄色即为终点, 消耗的体积为 $V(\text{Zn}^{2+})$ 。

(4) 计算:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = [c(\text{EDTA})V(\text{EDTA}) - c(\text{Zn}^{2+})V(\text{Zn}^{2+})] \times M(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\% = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m_{\text{样}}} \times 100$$

3. (1) 按照仪器说明书规定的使用要求安装、操作仪器。

(2) 使用维护玻璃电极的注意事项: ①玻璃电极初次使用或久放后重新使用时, 应在蒸馏水或 0.1 mol/L 的盐酸中浸泡 24 h 以上。②玻璃电极不宜在较强的酸性、碱性溶液中长时间测量, 不宜在高温下使用, 否则会使电极老化, 缩短使用寿命。也不宜同无水乙醇等脱水介质接触, 以免其表面失水, 影响其性能。③使用前检查电极的玻璃薄膜有无裂痕、气泡或斑点, 辅助电极应浸入内液而无气泡隔断, 安装时应使其下端略高于参比电极。④测量粘度较大的溶液时, 应尽量缩短测量时间, 以免污染电极, 使用后应立即仔细清洗电极。

(3) 使用维护甘汞电极的注意事项: ①应经常向电极内添加饱和氯化钾溶液, 但切勿添加过量的氯化钾晶体, 以免堵塞盐桥。添加的氯化钾应是分析纯的, 使用前应拔去其加液口的橡胶塞子, 使液接界电势保持稳定。②如甘汞

电极内氯化钾溶液出现浑浊和发黄现象,应停止使用并更换同型号电极。

③使用时应使电极内的氯化钾液面高于被测溶液液面 1cm 以上,防止被测溶液回扩散到电极内,污染电极。④如被测溶液中含有能与氯离子生成沉淀物的,应在甘汞电极的盐桥和被测溶液之间加第二盐桥,如采用硝酸钠、硝酸铵等其他电解质过渡盐桥与被测试液相接触。

(4) 注意 pH 计上的温度补偿器的温度值,是指被测溶液的温度而不是指室内温度。

(5) 要注意防止被测溶液受外界因素的影响,特别是碱性被测溶液易受空气中二氧化碳的影响,使碱性值下降。

(6) 配制标准溶液和被测溶液的蒸馏水纯度应符合要求。

五、计算题

1. 解: $P = 13.00 \text{ mL}$, $M = 20.00 \text{ mL}$, $P < M$ 。所以水样中有 CO_3^{2-} 碱度和 HCO_3^- 碱度。

$$\rho(\text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-} \text{ 计})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times 2P \times 30}{100} = 780.0$$

$$\rho(\text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-} \text{ 计})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{HCl}) \times (M - P) \times 61}{100} \times 1000 = 427.0$$

$$2. \text{解: } \rho(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) V(\text{EDTA})}{V(\text{水})} = \frac{10.0 \times 25.40}{100} = 2.54$$

$$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) V(\text{EDTA}) M(\text{Ca})}{V(\text{水})} = \frac{10.0 \times 14.25 \times 40.08}{100} = 57.11$$

$$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{10.0 \times 25.40 - 10.0 \times 14.25}{100} = 27.09$$

3. 解: 由朗伯-比尔定律 $A = \epsilon cL$ 得: $A_{\text{样}} = \epsilon c_{\text{样}} L$, $A_{\text{样}} = \epsilon c_{\text{样}} L$ 。所以

$$\rho_{\text{样}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{A_{\text{样}}}{A_{\text{标}}} \times \rho_{\text{标}} = \frac{0.380}{0.400} \times \frac{3.0}{25} = 0.114$$

水样中氰化物的质量浓度为

$$0.114 \times \frac{25}{10} \times \frac{100}{200} = 0.1425 \text{ mg/L}$$

4. 解: 设移取的 25 mL 试样中含有 $x \text{ mmol}$ 甲酸



反应完全后: $x \quad 0.02434 \times 25.00 - 2x \quad 2x$

由反应转移的电子数相等,则有

$$(0.02434 \times 25.00 - 2x) \times 5 + 4 \times 2x = 20.13 \times 0.1205$$

解得

$$x = 0.3084 \text{ mmol}$$

所以甲酸试样中甲酸的质量分数为

$$\frac{\frac{0.3084}{25} \times 250 \times 46.04}{0.5406 \times 1000} \times 100\% = 26.27\%$$

模拟试题八

一、基本概念(2×5=10分)

1. 滴定度 2. 区分效应 3. 原子化器 4. 指示电极 5. 色谱峰宽

二、讨论下面命题(4×5=20分)

1. 以钙指示剂 NN 为例,说明金属指示剂的作用原理。
2. 什么是分步沉淀,对水质分析有何意义? 举例说明之。
3. 什么是吸收光谱中特征吸收曲线、最大吸收、最大吸收峰 $\lambda_{\max}$,它们在水质分析中有何意义?
4. 简述气相色谱法水样预处理的方法。

三、填空(1×15=15分)

1. 残渣分为____、____或____,残渣的测定温度____,滤膜的孔径为____。
2. 络合滴定中常用的掩蔽方法有____、____和____掩蔽法。
3. 在分光光度计中,常因波长范围不同而选用不同光源,下面两种光源各适用于哪个光区 A. 钨灯用在____; B. 氘灯用在____。
4. 余氯包括____和____,其中一种包括____和____,另一种是____的混合物。

四、实验与设计题(5×3=15分)

1. 写出锰固定溶解氧测定过程中的化学反应方程式,并指明每一个化合物或生成物的名称。
2. 设计一个测定水中总铁、二价铁和三价铁离子的实验方案。
3. 怎样测一个 $\text{pH} < 7$ 的水样的 pH 值。

五、计算题(10×4=40分)

1. 取水样 150.0 mL,首先加酚酞指示剂,用 0.100 mol/L HCl 溶液滴定至指示剂终点,用去 11.00 mL;接着加甲基橙指示剂,继续用盐酸溶液滴定至终点,又消耗 11.00 mL,问水样中有何种碱度? 其含量为多少(以 mg/L 表示)?
2. 取一份 100 mL,调节 $\text{pH} = 10$,以 EBT 为指示剂,用 10.0 mmol/L 的 EDTA 滴定到终点,用去 24.20 mL;另取一份水样 100 mL,调节 $\text{pH} = 12$,加钙指示剂,然后以 10 mmol/L 的 EDTA 溶液滴定至终点,消耗 13.15 mL。求水样中总硬度

(以 mmol/L 表示)和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量(以 mg/L 表示)。

3. 以分光光度法测定电镀废水中的铬(VI), 取 500 mL 水样, 经浓缩和预处理后转入 100 mL 容量瓶中定容, 取出 20 mL 试液调整酸度, 加入二苯碳酰二肼溶液显色, 定容为 25 mL, 于 5.0 cm 吸收池于 540 nm 波长下测的吸光度为 0.540。已知 $\epsilon_{540} = 4.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 求水样中铬(VI)的含量(以 mg/L 表示)。

4. 称取苯酚试样 0.5005 g, 用 NaOH 溶解后, 以水定容至 250.0 mL, 移取 25.0 mL 试液于碘瓶中, 加入 $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$ 标准溶液 25.00 mL 及 HCl, 使苯酚溴化为三溴苯酚。加入 KI 溶液, 使未起反应的 Br_2 还原并析出定量的 I_2 , 用 0.1008 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 用去 15.05 mL, 另取 25.00 mL $\text{KBrO}_3 - \text{KBr}$ 标准溶液, 加入 HCl 及 KI 溶液, 析出的 I_2 用 0.1008 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 用去 40.20 mL, 计算试样中含苯酚的质量分数。

模拟试题八答案

一、基本概念

1. 1 mL 标准溶液相当于被测组分的质量(用 $T_{X/S}$ 表示, S 为标准溶液, X 为待测溶液)。

2. 指溶剂能区分酸碱强度的效应。

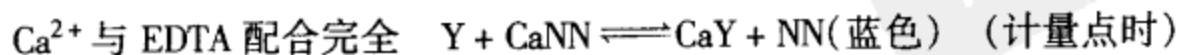
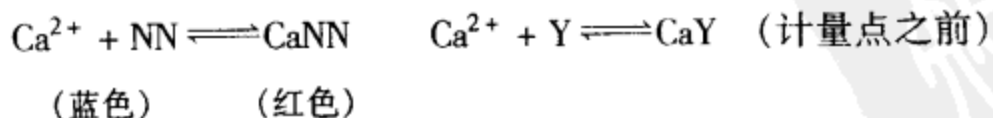
3. 是原子吸收分光光度计的“心脏”部分, 它是水样中被测组分的各种型体, 在高温分解作用下变成基态原子。

4. 电极电势随溶液中被测离子的活度或者浓度的变化而改变的电极。

5. 指从色谱峰两侧拐点作切线, 两切线与基线相交部分的宽度。

二、讨论下面命题

1. 金属指示剂是一些有机配位剂, 可与金属离子形成有配合物, 其颜色与游离金属指示剂本身的颜色不同, 因此, 可以指示被滴定金属离子在计量点附近 pM 值的变化。如用 EDTA 溶液滴定水中的 Ca^{2+} , 加入钙指示剂 NN(蓝色), 则 Ca^{2+} 与 NN 生成红色配合物。同时, 用 EDTA 溶液滴定水中的 Ca^{2+} 生成配合物为无色。当达到计量点时, 由于 $K_{\text{CaY}} > K_{\text{CaNN}}$, 所以再滴入稍过量的 EDTA 便置换中的 Ca^{2+} , 而又释放出游离的 NN, 溶液变为蓝色, 指示终点到达。其主要反应为



2. 利用溶度积 K_{sp} 大小不同进行先后沉淀的作用, 称为分步沉淀。凡是先达到溶度积的先沉淀; 后达到溶度积的后沉淀。分步沉淀可以解决多种被沉淀离子共存下, 沉淀反应进行的次序问题。如莫尔法测定水中 Cl^- 时, 由于 AgCl 的溶解度小于 Ag_2CrO_4 的溶解度, 根据分步沉淀原理, 先析出 AgCl 沉淀, 到达化学计量点后, 稍过量的 Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 生成 Ag_2CrO_4 砖红色沉淀, 指示滴定终点到达。

3. 特征吸收曲线: 吸收光谱曲线上有起伏的峰谷时, 称为特征吸收曲线, 它常作为定性的依据。

最大吸收峰: 吸收曲线上最大吸收峰所对应的波长, 用 $\lambda_{\max}$ 表示。在 $\lambda_{\max}$ 处测定的吸光度灵敏度最高, 是定量分析的依据。通常选用 $\lambda_{\max}$ 作为测定水样中某组分的工作波长。

4. 给水样品中有机物含量低, 需用固体吸附方式富集水中痕量有机物, 使待分析的有机物提取出来, 浓缩。步骤如下:

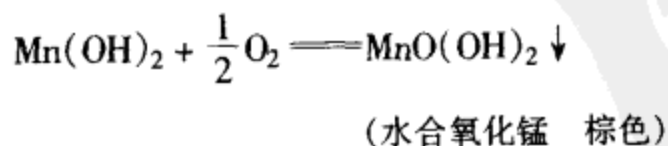
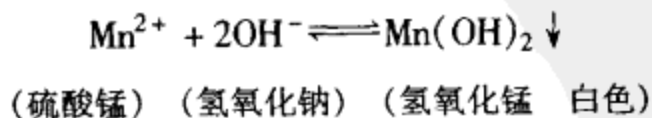
- (1) 选择吸附树脂 XAD-2 大孔树脂。
- (2) 树脂的纯化: 使用索氏提取器, 用甲醇乙腈丙酮等三种溶剂各淋洗 2 h, 放在甲醇中与空气隔绝。
- (3) 吸附柱装填树脂: 高度 $h \approx 10 \text{ cm}$ 。
- (4) 取样(注意: 在工艺中恰当位置): 取样量根据浓缩倍数来进行确定, 常规取 50 L。
- (5) 洗脱(用乙醚等)将树脂上的有机物洗下来, 收集。
- (6) 浓缩: 用 K-D 蒸发器, 氮气吹扫, 浓缩至 1 mL, 备注样用。

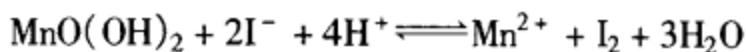
三、填空

1. 总残渣 总可滤残渣 总不可滤残渣 $103 \sim 105^\circ\text{C}$ $0.45 \mu\text{m}$
2. 配合 沉淀 氧化还原
3. 可见光区 紫外光区
4. 游离性余氯 化合性余氯 次氯酸 HOCl 次氯酸盐 OCl^- 无机氯胺和有机氯胺

四、实验与设计题

1. 主要反应为





(碘化钾)



(硫代硫酸钠) (连四硫酸钠)

2. 采用邻二氮菲吸收光谱法测定:

(1) 用纯硫酸亚铁铵配制铁标准溶液。

(2) 绘制标准曲线:

① 用移液管准确移取 0.00 mL (空白)、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、3.50 mL、5.00 mL 和 7.00 mL 铁标准溶液, 分别放入 50 mL 比色管中。各加入 1 mL 质量分数为 10% 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液, 混匀, 静置 10 min, 再各加入 2.0 mL 邻二氮菲溶液和 5.0 mL 缓冲溶液, 用水稀释至刻度, 混匀, 放置 10 min。

② 在 721 分光光度计上 508 nm 处, 用 1 cm 比色皿, 以“空白试验”调零, 测定各溶液的吸光度值, 做记录。

③ 以铁含量为横坐标, 对应的吸光度值为纵坐标, 绘制标准曲线。

(3) 水样中铁的测定:

① 总铁的测定: 用移液管吸取 25 mL 水样, 放入 50 mL 比色管中, 接着按绘制标准曲线的程序测定吸光度值, 在标准曲线上找出水样中总铁含量(共做 3 份平行样)。

② 二价铁的测定: 用移液管吸取 25 mL 水样, 放入 50 mL 比色管中, 不加 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液, 以下按标准曲线步骤进行, 测定吸光度值, 在标准曲线上查出的铁含量 $c(\text{Fe}^{2+})$ 即为二价铁的含量。

$$\textcircled{3} \text{ 计算: } c(\text{Fe})_{\text{总}} = \frac{c_{\text{标总}} \times 50}{25} \quad c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c(\text{Fe}^{2+})_{\text{标}} \times 50}{25}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe})_{\text{总}} - c(\text{Fe}^{2+})$$

3. 答: 用玻璃电极法测定。

(1) 将塑料杯与电极用蒸馏水冲洗干净后, 用标准缓冲溶液冲洗 1~2 次, 用滤纸吸干。

(2) 用 0.05 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾和 0.05 mol/L 二草酸三氢钾两种缓冲溶液校正仪器。

(3) 用蒸馏水冲洗电极 3~5 次, 再用被测水样冲洗 3~5 次, 然后将电极放入水样中, 记录测得的 pH 值, 测定 3 次。

(4) 测定完毕, 清洗干净电极和塑料杯。

五、计算题

1. 解: $P = 11.00 \text{ mL}$, $M = 11.00 \text{ mL}$, $P = M$ 。所以水样中只有 CO_3^{2-} 碱度,

$$\text{CO}_3^{2-} = 2P。$$

$$\begin{aligned} \rho(\text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-} \text{ 计})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) &= \frac{c(\text{HCl}) \times 2P \times 30}{150} \times 1000 = \\ &= \frac{0.100 \times 2 \times 11.00 \times 30}{150} \times 1000 = 440.0 \end{aligned}$$

$$2. \text{解: } \rho(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) V(\text{EDTA})}{V(\text{水})} = \frac{10.0 \times 24.20}{100} = 2.42$$

$$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) V(\text{EDTA}) M(\text{Ca})}{V(\text{水})} = \frac{10.0 \times 13.15 \times 40.08}{100} = 52.71$$

$$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{10.0 \times 24.20 - 10.0 \times 13.15}{100} \times 24.30 = 26.85$$

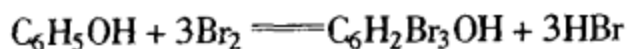
3. 解: 由朗伯 - 比尔定律 $A = \epsilon cL$ 得

$$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{A}{\epsilon L} = \frac{0.540}{4.2 \times 10^4 \times 5.0} = 2.57 \times 10^{-6}$$

水样中铬的质量浓度为

$$\rho_{\text{水样}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{2.57 \times 10^{-6} \times 51.995 \times 25}{30} \times \frac{100}{0.500} = 0.033$$

4. 解: 反应式为



$$w(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})/\% = \frac{\frac{94.11}{6} \times 0.1008 \times (40.20 - 15.05) \times 10^{-3} \times 100}{0.5005 \times \frac{25.00}{250.0}} = 79.45$$

解
答
範
疇

附录 水分析化学最近四年考研真题

哈尔滨工业大学 2001 年硕士研究生考试试题

一、解释下面概念(2 分 $\times$ 5 = 10 分)

1. 酸效应 2. 生物化学需氧量 3. 色谱流出曲线 4. 指示电极 5. 浊度

二、论述下面命题(10 分 $\times$ 2 = 20 分)

1. 金属指示剂产生封闭现象的原因及消除措施。
2. 怎样用试验方法来确定某分析方法的准确度和精确度。

三、计算题(10 分 $\times$ 3 = 30 分)

1. 取 2.00 mL 含 2 mol/L NH_3 的 Cu^{2+} 溶液放入 1 cm 的吸收池中。测得在某一确定波长的吸光度为 0.60。然后取 0.010 0 mol/L Cu^{2+} 溶液 1.00 mL 添加到第一个吸收池中。再测得的吸光度为 0.80。试指出第一个溶液中 Cu^{2+} 的浓度为多少?

2. 称取苯酚样品 0.400 0 g, 用 NaOH 溶解后, 转移到 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。从中移取 20.00 mL 试液, 加入 25.00 mL 0.025 80 mol/L 的标准溴化液 ($\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$), 然后加入 HCl 及 KI, 再用 0.101 0 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 用去了 20.20 mL。试计算试样中苯酚的含量(已知苯酚的相对分子质量为 94.11)。

3. 已知电极反应 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ 的 $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, 电极反应 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 $\varphi^\ominus(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ag}) = 0.490 \text{ V}$, 求 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的溶度积常数。

四、填空题(每空 1 分, 共 10 分)

1. 用连续滴定法测定水中碱度时, 先加_____指示剂, 若直接显示终点颜色, 则水中含碱度_____, 消耗的 HCl 体积为_____。
2. 吸收光谱中 λ_{max} 的物理含义是_____, 它是_____的基础。
3. EDTA 在水中呈现为_____元酸, 它与金属离子形成的配合物结构特征为_____结构, 配位比多数为_____。
4. 气相色谱法检验水中氯仿一般应选择_____检测器, 而测定含有硫、磷的农药则选择_____检测器。

五、简答题(物理化学部分)

1. 在 5 kg 30℃ 的水中, 投入 1 kg 10℃ 的冰, 求总的熵变, 已知冰的融化热为 $80 \times 4.2 \text{ J/g}$, 冰的比热容为 $0.482 \times 4.2 \text{ J/(g} \cdot ^\circ\text{C)}$ 。(10 分)
2. 什么是 ξ 电势, ξ 电势在胶体聚沉中的作用, 如何降低 ξ 电势?(10 分)
3. 写出并计算下列电池(10 分)



求 25℃ 时, (1) 电极反应; (2) 化学电极池反应; (3) 化学电池反应 E ; (4) 电池反应的自由能的变化(ΔG)。

$$\text{已知: } \varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1364 \text{ V} \quad \varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1263 \text{ V}$$

哈尔滨工业大学 2002 年硕士研究生考试试题

一、解释下面概念(2 分 $\times$ 5 = 10 分)

1. 标定 2. 化学需氧量 3. 特征吸收曲线 4. 半峰宽 5. 金属指示剂的封闭效应

二、论述下面命题(10 分 $\times$ 3 = 30 分)

1. 水质指标的分类方法有哪些? 在每一类别中至少列举三个水质指标并说明其工程应用意义。
2. 结合高锰酸盐指数和 COD 测定过程, 谈提高氧化还原反应速度的措施。
3. 论气相色谱的分离原理。

三、计算题(10 分 $\times$ 2 = 20 分)

1. 称取 0.200 g 铝盐混凝剂试样, 用酸溶解后, 移入 100 mL 容量瓶中, 稀释至刻度。吸取 10.0 mL, 加入 10.00 mL $T(\text{EDTA}/\text{Al}^{3+}) = 1.012 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ 的 EDTA 溶液, 以 XO 为指示剂, 用 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液进行返滴定至红紫色终点, 消耗 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液 12.68 mL, 已知 1 mL $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶液相当于 0.592 5 mL EDTA 溶液。求该试样中 Al^{3+} 的质量分数?

2. 某酸碱指示剂在 475 nm 波长处, 酸式色 $\epsilon = 120 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 碱式色 $\epsilon = 1059 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。已知溶液中指示剂总浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 用 1 cm 吸收池在 470 nm 处测得 $A = 0.864$ 。试计算此时指示剂的酸式色和碱式色浓度之比, 并判断此时溶液呈碱式色还是酸式色?

四、填空(每空 1 分, 共 10 分)

1. 莫尔法测定水中 Cl^- 时, 一般用_____作滴定剂, 用_____作指示

剂,空白样中常加入_____作陪衬,测定最佳 pH 条件为_____。

2. EDTA 酸效应系数的数学表达式为_____,其取值范围为_____。

3. 间接碘量法的主要误差来源为_____和_____。

4. 氧化还原滴定反应化学计量点电势 φ_{sp} 表达式_____,若 $n_1 \neq n_2$, 则 φ_{sp} 更靠近_____。

五、简答题(物理化学部分)

1. 研究表明,一氯胺(NH_2Cl)在废水中的衰减很慢,特别是与自由性氯(HOCl 和 OCl^-)相比。人们发现,将 NH_2Cl^- 暴露于亮光中,衰减的速度会显著增快。当试样完全避光时,8 h 衰减 20%,实验数据与一级反应速率方程相符。

(1) 假定:(a) 某处理厂排放的出水含有 2 mg/L 的 NH_2Cl (以 Cl_2 计);(b) 通过彻底混合达到 1:10 的稀释(1 份出水加 9 份受纳水);(c) 受纳水体不暴露于亮光中;(d) NH_2Cl 浓度大于 0.002 mg/L(以 Cl_2 计)时对鲑鱼有毒,问:排放水排放多久后受纳水体对鲑鱼才没有毒害作用。

(2) 假定在每 12 h 无光期后,接着 12 h 有光期,在有光期内一级反应速率常数为 0.3 h^{-1} ,问:排放水需多久受纳水体对鲑鱼才没有毒害作用?(12 分)

2. Langmuir 方程式可用来描述悬浮物吸附溶质的问题。现某悬浮液水样,假定溶液中溶质在反应平衡后的浓度是 $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,溶液中悬浮物固体吸附的溶质为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$,当溶质的平衡浓度降至 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,吸附剂吸附溶质的量为 $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$,求每克吸附剂最多能吸附多少摩尔的溶质?(8 分)

3. 已知 25°C 时 $\Delta H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.57 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) = -237.13 \text{ kJ/mol}$,试求 25°C 时:

(1) 水蒸发过程的相变潜热 $\Delta H_m^\ominus$ 。

(2) 水的饱和蒸气压 $p^*(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ 。(10 分)

哈尔滨工业大学 2003 年硕士研究生考试试题

一、名词解释(每题 4 分,计 20 分)

1. 金属指示剂的僵化现象 2. 高锰酸盐指数 3. 滴定度
4. 原子化系统 5. 摩尔吸收系统

二、论述下面各命题(每题 10 分,计 50 分)

1. 化学法测定水中的溶解氧的原理及反应方程式。

2. 用玻璃电极测定溶液 pH 值时,为什么要采用两点法?

4. 气相色谱法的分离原理。

5. 简要阐述气相色谱法的定性和定量方法。

三、填空(每空 2 分,计 30 分)

1. 酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ = _____, 它表示 _____ 对主体反应的影响程度。

2. 紫外可见分光光度计中,可见区光源使用的是 _____ 灯,而紫外区使用的光源是 _____ 灯。

3. 采用返滴定法测定水中的 Al^{3+} 时,加过量 EDTA 反应完毕后,当加入 PAN 呈 _____ 色,用 Zn^{2+} 标准溶液滴定至终点为 _____ 色。

4. 配置标准溴化液可用 _____ 和 _____, 相应反应为 _____。

5. 试亚铁灵由 _____ 和 _____ 组成,在 COD 测定中用试亚铁灵为指示剂,终点颜色为 _____。

6. 根据酸碱质子理论, C_6H_5OH 的共轭碱是 _____, 若 C_6H_5OH 的 pK_a = 5, 则共轭碱的 K_b = _____。

7. 吸收光谱是由 _____ 跃迁产生的。

四、计算题(每题 10 分,计 50 分)

(相对原子质量: S—32, O—16, C—12, Cl—35.5, H—1, Ag—108)

1. 测定某水样中的 SO_4^{2-} 含量。吸取水样 100.00 mL, 加入 10.00 mmol/L $BaCl_2$ 标准溶液 30.00 mL, 加热使 SO_4^{2-} 定量沉淀为 $BaSO_4$ 。过量的 Ba^{2+} 用 10.25 mmol/L 的 EDTA 标准溶液滴定, 消耗 15.50 mL。计算水样中 SO_4^{2-} 含量。(以 mg/L 表示)

2. 2-氯代苯酚是一种主要的有机污染物, 今欲配制 2-氯代苯酚模拟水样, 但不知所给药物的纯度, 假定该药品中不含其他氯代物杂质。称试样 0.505 g, 在乙醇溶液中用金属钠分解, 转化得到的 Cl^- 以 $AgCl$ 形式沉淀, 称重后知 $AgCl$ 沉淀为 0.095 g, 试求该药品的纯度。

3. 将 3.00 mmol NaOH 和 2.0 mmol $NaHCO_3$ 混合并溶于适量水中, 问此水溶液中存在何种碱度? 若以连续滴定法测定碱度, 当 $c(HCl) = 0.1000 \text{ mol/L}$ 时, 问消耗盐酸体积分别是多少毫升?

4. 用吸收光谱法测定水中的对硝基苯酚含量, $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$, $L = 1 \text{ cm}$, 对硝基苯酚标准储备液质量浓度是 $0.5 \mu\text{g/mL}$, 已知比色管体积为 25.00 mL, 分别取以下体积标准贮备液稀释至 25 mL, 测得标准曲线结果如下:

对硝基苯酚/mL	0.0	1.0	3.0	5.0	7.0
A	0.00	0.07	0.20	0.35	0.50

取水样 5 mL, 用水稀释至 25 mL, 测得 $A = 0.28$, 试求水样中对硝基苯酚的含量表示。(mg/L)

5. 取某含硫化物工业废水 50 mL (同时取蒸馏水 50 mL 作空白), 用乙酸锌溶液固定, 过滤, 其沉淀连同滤纸转入碘量瓶中, 加蒸馏水 50 mL 及 10 mL 碘标准溶液和硫酸溶液, 放置 5 min, 用 0.010 0 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 水样和空白分别用去 1.20 mL 和 3.90 mL。求该废水中硫化物的含量。(S²⁻, 用 mg/L 表示)

哈尔滨工业大学 2004 年硕士研究生考试试题

一、基本概念(每题 4 分, 计 20 分)

1. 生色基团
2. 生物化学需氧量
3. 相对保留值
4. 银量法
5. 酚酞碱度

二、论述题(每题 10 分, 计 50 分)

1. 举例说明电化学分析中常用电极的种类及相应的电极反应。
2. 原子吸收光谱分析中的光源特点, 并说明为什么要采用锐线光源。
3. 论述进行饮用水中有机污染物分析时的预处理技术。
4. 讨论金属指示剂的封闭和僵化原因及相应解决措施。
5. 以 HCl 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为例说明如何获得它们的标准溶液。

三、填空(每空 2 分, 计 30 分)答案务必写在案题纸上, 并标明题号

1. 酸碱指示剂的理论变色范围为_____, 理论变色点为_____, 实际变色范围一般_____理论变色范围。
2. 同离子效应是指加入_____后, 使沉淀溶解度_____的现象。
3. 水中悬浮物是指水样通过孔径为_____ μm 的滤膜时, 截留在滤膜上, 并于_____ $^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重的固体物质。
4. 气相色谱微分型检测器, 大致可分为_____和_____型。
5. 氧化还原指示剂可分为_____, _____, _____三种类型, 分别举一例_____。
6. 吸收光谱中电子跃迁有_____种形式, 分别为_____。

四、计算题(每题 10 分, 共 50 分)

1. 称取 7.44 g EDTA 溶于 1 000 mL 蒸馏水中, 配制成 EDTA 滴定液, 经标

定后的浓度为 19.88 mmol/L , 用该溶液滴定 50.0 mL 某水样, 共耗去 EDTA 5.00 mL , 试计算: (1) EDTA 标准溶液的理论浓度是多少(以 mmol/L 表示)? (2) 水样的总硬度是多少(以 CaCO_3 表示)? (已知 EDTA 的相对分子质量为 372.5)

2. 已知某色谱峰保留时间为 220 s , 溶剂峰保留时间 t_R 为 14 s , 色谱峰半峰宽 $W_{1/2} = 2 \text{ mm}$, 记录仪走纸速度为 10 mm/min , 色谱柱长为 2 m , 求此色谱柱总有效塔板数 $n_{\text{有效}} = ?$

3. 标定酚贮备液时, 取贮备液 10.00 mL 于碘量瓶中, 加入 100 mL 水、 10.00 mL 0.1 mol/L 溴化钾 - 溴酸钾溶液、 5 mL 盐酸、 1 g 碘化钾。反应完成后用 0.02473 mol/L 硫代硫酸钠标准液滴定, 水样和空白分别消耗 11.61 mL 和 40.10 mL 硫代硫酸钠。求此酚标准贮备液的浓度(以 mg/mL 计)。(已知酚的相对分子质量为 94.113)

4. 称取含硫纯有机化合物 1.000 g 用 Na_2O_2 熔融, 使其中的硫定量转化为 Na_2SO_4 , 加入 BaCl_2 后生成 BaSO_4 1.0890 g , 若该有机化合物摩尔质量为 214.33 g/mol , 试计算有机化合物中硫原子个数。

5. 浓度为 $25.5 \mu\text{g}/50 \text{ mL}$ 的 Cu^{2+} 溶液, 用双环己酮草酰二脒光度法进行测定, 于波长 600 nm 处用 2 cm 比色皿进行测量, 测得 $T = 50.5\%$, 试计算该溶液的摩尔吸收系数 ϵ 。

鄧平舫

参考文献

- 1 黄君礼编著. 水分析化学. 第2版. 北京: 中国建筑工程出版社, 2003
- 2 薛华等编著. 分析化学. 第2版. 北京: 清华大学出版社, 2003
- 3 武汉大学主编. 分析化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2004
- 4 环境监测技术基本理论(参考)试题集编写组编. 环境监测技术基本理论(参考)试题集. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- 5 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- 6 武汉大学化学系分析化学教研室编. 分析化学例题与习题. 北京: 高等教育出版社, 1999
- 7 赵晓农主编. 无机及分析化学典型题解析及自我测试. 西安: 西北工业大学出版社, 2002
- 8 江万权, 金谷编. 分析化学——要点、例题、习题、真题. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003

