



§ 4—2 标准溶液的配制和标定

一. 酸碱标准溶液

1. HCl

a. 用无水 Na_2CO_3 标定 (270–300°C灼烧)

第二eq H_2CO_3

$$[\text{H}] = \sqrt{K_{a_1}c} = \sqrt{10^{-6.38} \times 0.04} = 10^{-3.89}$$

溴甲酚绿 (3.8 - 5.4) 蓝→黄绿

甲基红 (4.4~6.2) 黄—橙

b. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 硼砂

在恒湿器 (NaCl和蔗糖饱和溶液) 中保存

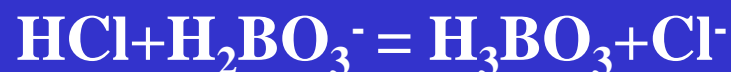
$$M_r = 381.4$$



0.05mol/L

0.1mol/L

0.1mol/L



标定 0.1mol/L HCl 化学计量点时 $c_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{0.05 \times 4}{2} = 0.1\text{mol/L}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{10^{-9.24} \times 0.1} = 10^{-5.12}$$

选用甲基红为指示剂

2. NaOH 易吸水、CO₂ , 不能直接配制 , 用50%
浓溶液配

a. 邻苯二甲酸氢钾 KHC₈H₄O₄

Mr=204, 110-120 干燥

$$[\text{OH}] = \sqrt{K_{b_1} c} = \sqrt{10^{-8.59} \times 0.05} = 10^{-4.94}$$

pH=9.06 选酚酞为指示剂

b. H₂C₂O₄·2H₂O pK_{a1}=1.22 pK_{a2}= 4.19

$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} < 10^4$ 一步滴完

$$[\text{OH}] = \sqrt{K_{b_1} c} = \sqrt{10^{-9.81} \times 0.025} = 10^{-5.70}$$

pH=8.30 选酚酞为指示剂

3. CO₂ 的影响： H₂CO₃消耗 NaOH

CO₂ 的来源： 水中溶解一定量的CO₂

固体NaOH 或 NaOH溶液吸收CO₂

滴定中空气中的CO₂溶入

H₂CO₃的分布

pH	$\delta_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	$\delta_{\text{HCO}_3^-}$	$\delta_{\text{CO}_3^{2-}}$
4	0.996	0.004	0
9	0.002	0.945	0.053

pH=4 H₂CO₃为主，不影响

pH=9 HCO₃⁻ 为主，消耗等摩尔的OH⁻

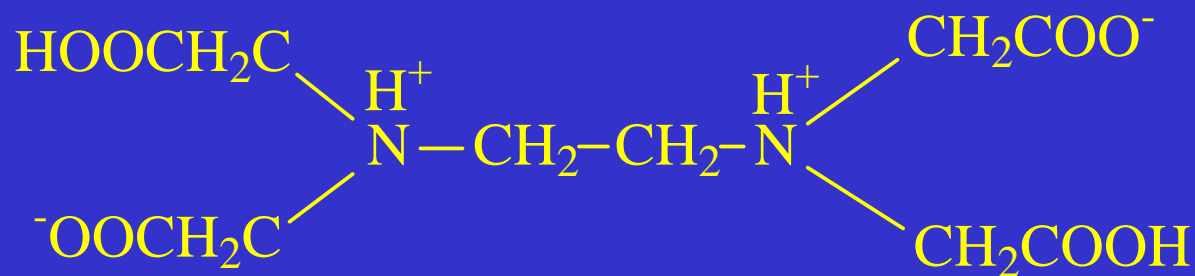
甲基橙为指示剂无影响，酚酞为指示剂有影响。

- 固体NaOH吸收了CO₂，标定其浓度结果偏低；
- 如果溶解基准物质的水中溶解有CO₂，也会使NaOH溶液的标定结果偏低；
- 标定过的 NaOH 放置时吸收了CO₂，滴定弱酸结果偏高。

标定、测定用同一指示剂可以抵消误差。

二. 络合滴定的标准溶液

乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA)



H_4Y 溶解度 0.02g / 100mL 水 ,

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 11.1g / 100ml 水。

特点：

- 有 $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$, 与多种金属离子形成螯合物 , 稳定
- 1 : 1 配合
- 多数无色 , 若M 有色则加深

标定

纯金属，盐类：Zn、Pb、Cu、CaCO₃、MgSO₄·7H₂O

配制的水要纯度高，不能含有金属离子。Fe³⁺、Al³⁺封闭指示剂。Ca²⁺、Mg²⁺在碱性中标定和测定均有影响。

Cu-PAN 在 pH1.9~12.2 使用



接近化学计量点时



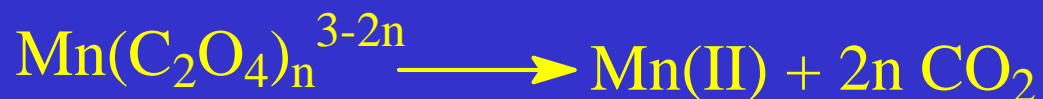
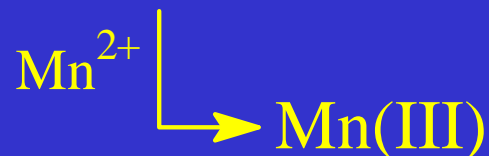
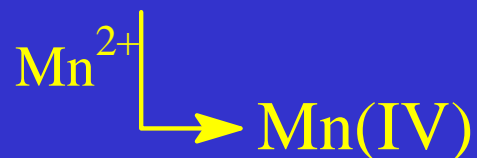
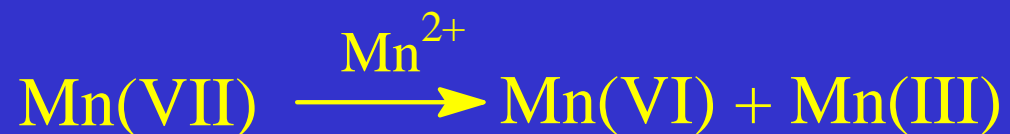
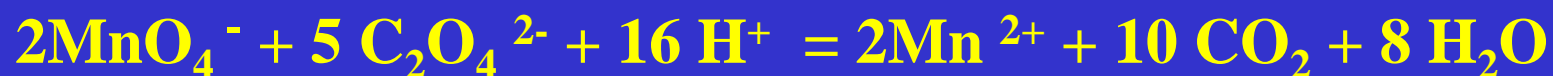
紫红

绿色

三. 氧化还原滴定的标准溶液

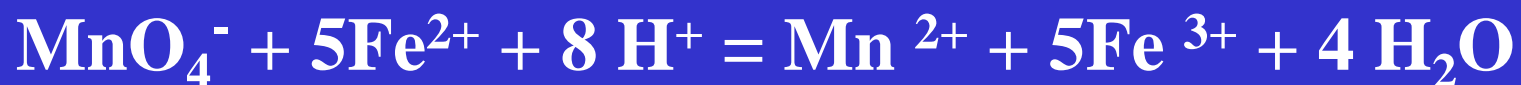
氧化还原反应是多步反应，由最慢的一步反应决定反应的速度。

★ 催化反应



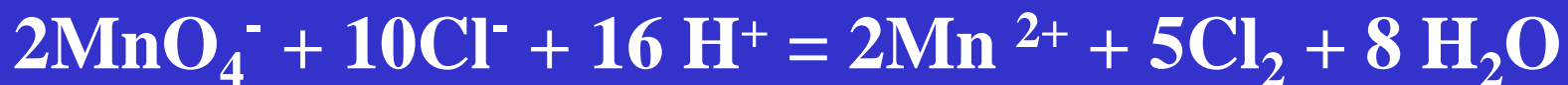
★ 诱导反应

初级反应：



作用体 诱导体

诱导反应：



作用体 受诱体

1. KMnO_4 : 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定

KMnO_4 不纯，水中含有机物。加热煮沸1小时，放2-3天，熔砂漏斗过滤。

标定反应: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

控制条件：

- ➡ 70~85 ，温度过高 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解,结果偏高。
- ➡ 1mol/L H_2SO_4 介质
- ➡ 开始滴定速度要慢
- ➡ 自催化作用
- ➡ 出现红色后放置0.5~1分不褪色即为终点

2. I₂ : 用 As₂O₃ 标定

I₂ 易挥发 , 溶解度小 , 用 KI 配制

在 pH=8~9 标定 : $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- = 2\text{AsO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$



3. Na₂S₂O₃ : 用 K₂Cr₂O₇ 标定

Na₂S₂O₃ · 5H₂O 易风化失水 , 水中不稳定:



将水煮沸 , 冷却后溶解 Na₂S₂O₃ , 加入少量 Na₂CO₃。

标定反应：



反应慢：提高酸度0.4mol/L, 加过量KI, 暗处放置5分钟



滴定前稀释：防止I⁻氧化和Cr³⁺颜色干扰，

淀粉在接近终点时加入，终点由深兰色变为亮绿色

四. 沉淀滴定的标准溶液

AgNO₃：用NaCl标定，在500~600℃下灼烧。

NH₄SCN：用AgNO₃标定，以铁铵矾为指示剂。

§ 4-3 应用实例

一. 混合碱的测定

1. NaOH + Na₂CO₃ 工业烧碱

(1) 双指示剂法

	NaOH	Na ₂ CO ₃		V ₂	Na ₂ CO ₃
一份	V ₁ 酚酞	V ₂	甲基橙	V ₁ -V ₂	NaOH
二份	V ₁ 酚酞			V ₂ -V ₁	Na ₂ CO ₃
	V ₂ 甲基橙			2V ₁ -V ₂	NaOH

$$w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{cV_2 \times 106.0}{m_s \times 1000} \times 100\%$$

$$w_{\text{NaOH}} = \frac{c(V_1 - V_2) \times 40.00}{m_s \times 1000} \times 100\%$$

$$w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{c(V_2 - V_1) \times 106.0}{m_s \times 1000} \times 100\%$$

$$w_{\text{NaOH}} = \frac{c(2V_1 - V_2) \times 40.00}{m_s \times 1000} \times 100\%$$

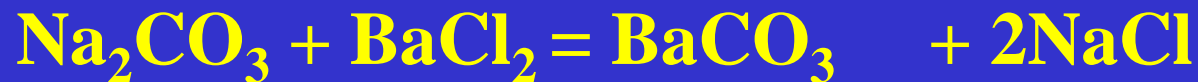
(2) 氯化钡法

取两份等体积试样溶液（质量为 m_s ）

- 一份以溴甲酚绿为指示剂，用HCl标准溶液滴定，消耗 V_1 毫升



- 另一份加入过量BaCl₂溶液，使Na₂CO₃完全生成BaCO₃



以酚酞为指示剂，用HCl滴定，消耗 V_2 毫升



$$w_{\text{NaOH}} = \frac{cV_2 \times 40.00}{m_s \times 1000}$$

$$w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2} \frac{c(V_1 - V_2) \times 106.0}{m_s \times 1000}$$

2. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 工业纯碱

二. 铵盐中N的测定



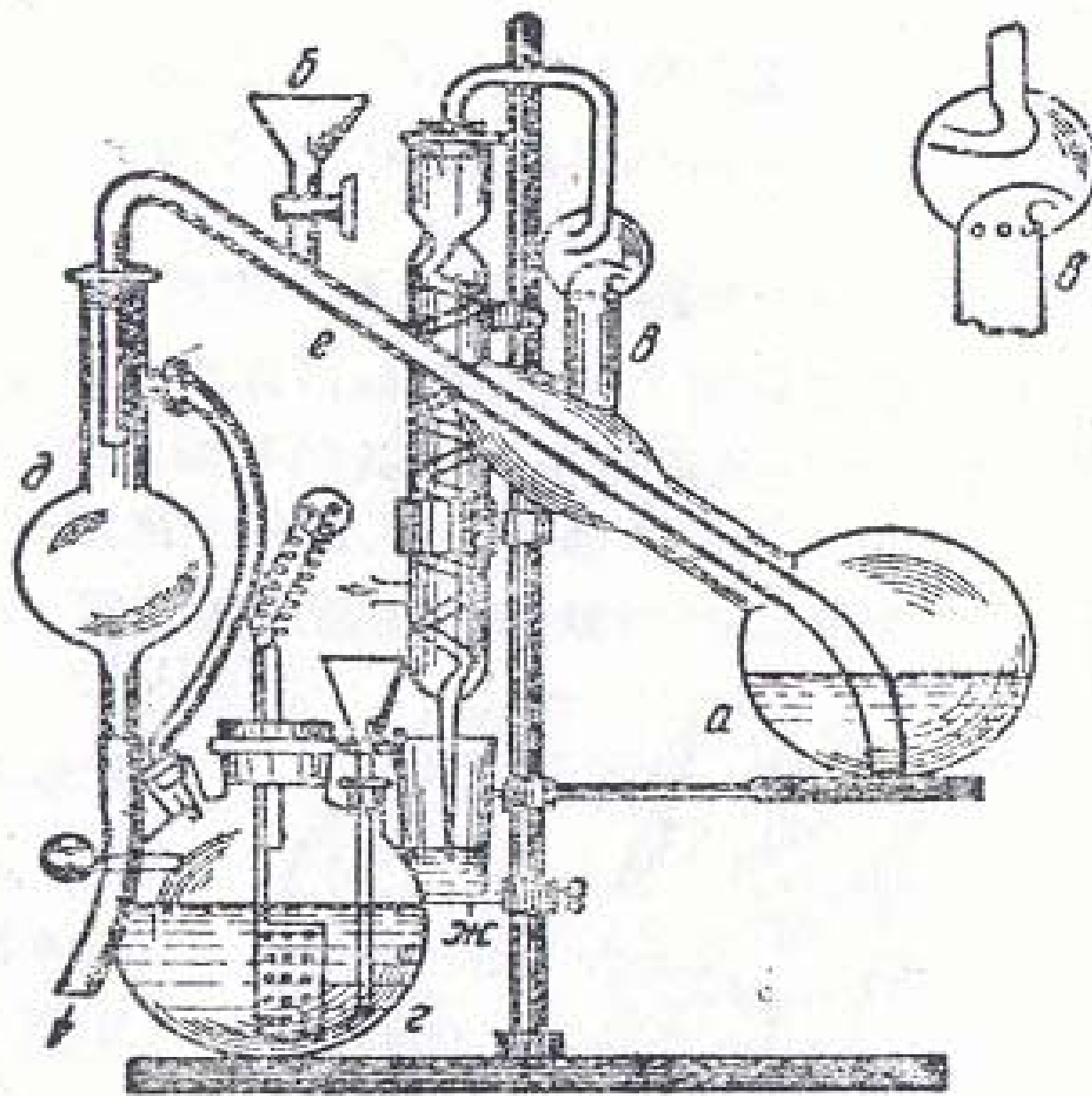
甲醛法

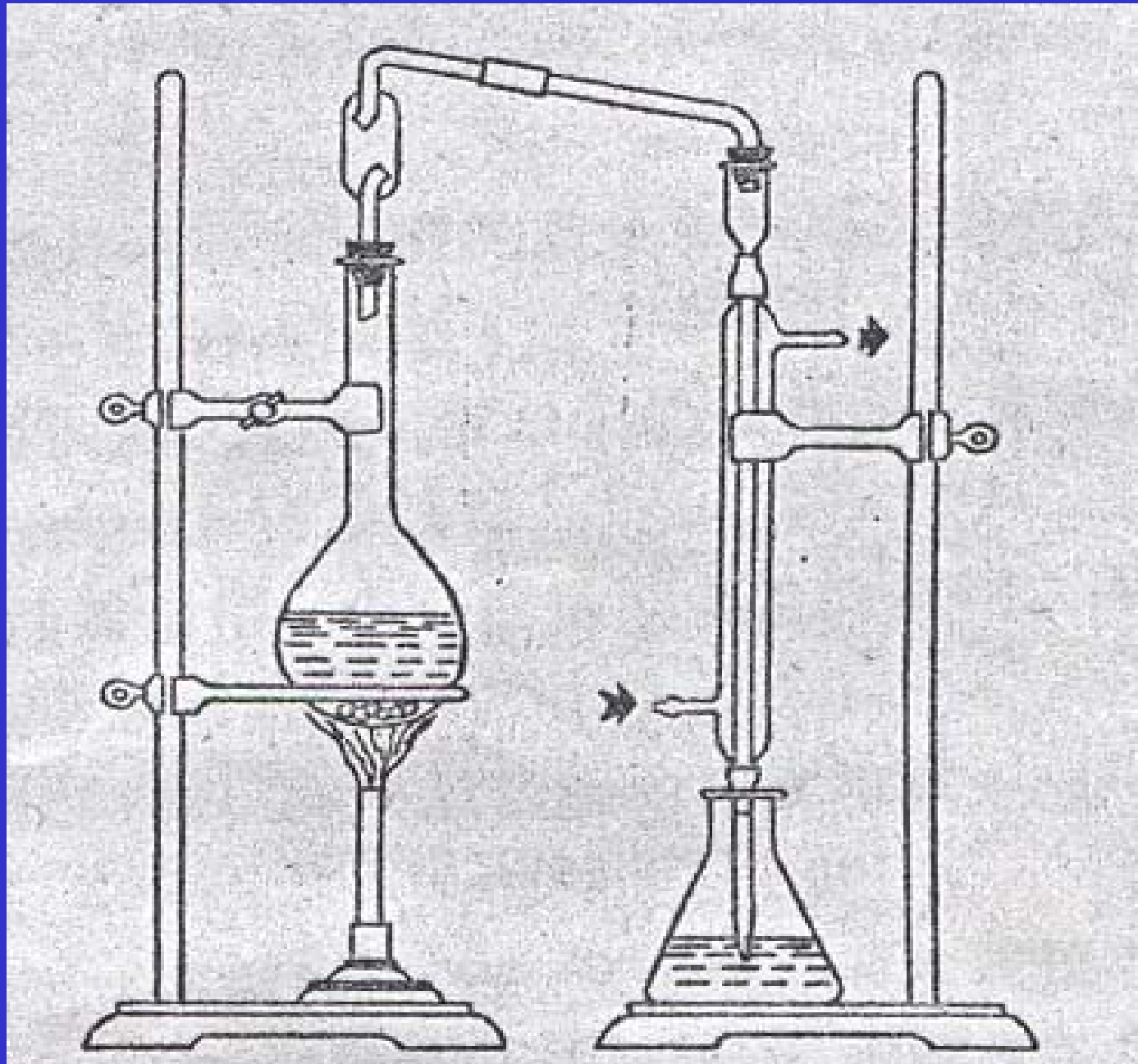


$$pK_a = 5.15$$

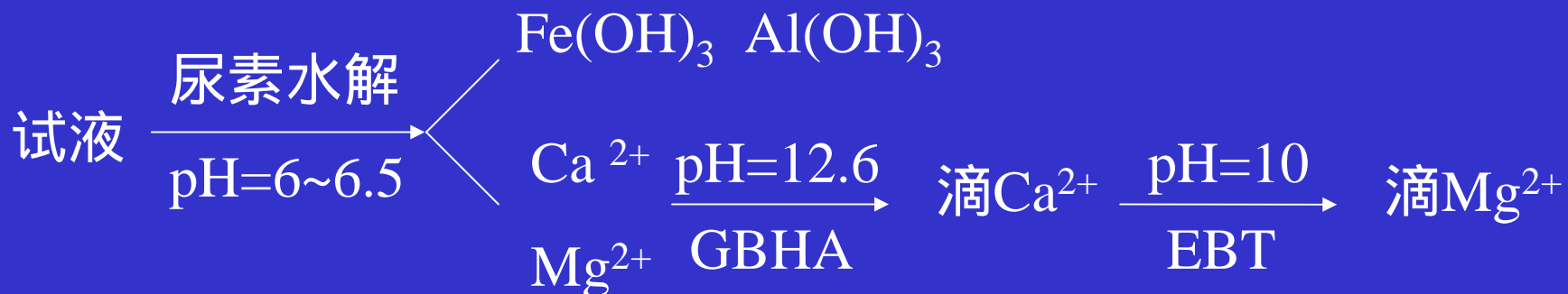
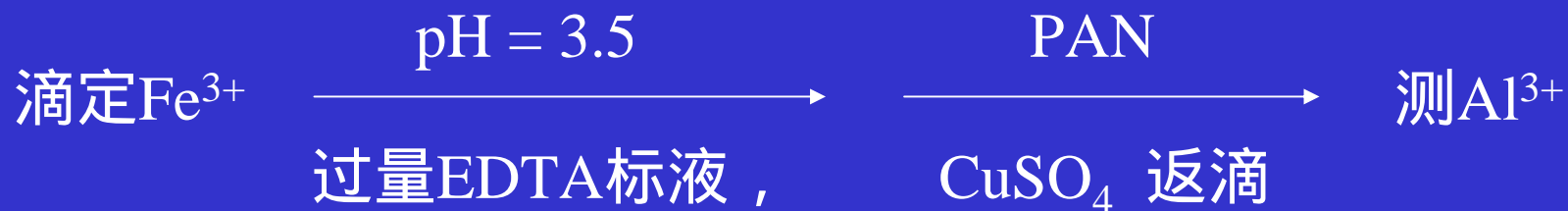
一次滴完 酚酞为指示剂，

$$\frac{x}{t} = 1$$





三. 络合滴定法测定水泥中 Fe、Al、Ca、Mg



四. $K_2Cr_2O_7$ 法定 Fe



铁矿石在砂浴上用HCl分解，避免沸腾防止 $FeCl_3$

预还原



$SnCl_2$ 不可多加，稍过量用甲基橙褪色指示，并能继续还原氢化甲基橙而被除去。



加 H_3PO_4 的目的：

降低 Fe^{3+} / Fe^{2+} 条件电位 $E' = 0.61$ ，突跃 0.79 -1.0V

与 Fe^{3+} 络合，消除 $FeCl_4^-$ 黄色对终点的影响

五. 碘量法定铜

$I_3^- + 2e = 3I^-$ $E = 0.545$ 较弱的氧化剂，中等强度还原剂

- I_2 直接滴定强还原剂，称直接碘量法
- 在酸性中强氧化剂与 KI 作用生成 I_2 ，以 $Na_2S_2O_3$ 滴定，测定强氧化剂，称间接碘量法

误差来源 是 I^- 的氧化， I_2 的挥发

I^- : 酸度不可过高，析出 I_2 时避光放置

I_2 : 加 KI，滴定在室温，析出 I_2 在碘瓶中进行，滴定时不能剧烈摇动

指示剂淀粉，因 I_2 部分氧化淀粉，使终点提前，所以间接碘量法指示剂在终点前加入，

铜的测定



- 滴定反应在弱酸性介质中 $\text{pH}=3.5 \sim 4.0$ (NH_4HF_2)
若酸性太强， I^- 氧化， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 分解。
- 滴至淡黄色加淀粉指示剂，若在碱性中，则发生副反应。
- CuI 沉淀，吸附 I_2 ，使结果偏低。在终点前（浅粉紫色）加 KSCN ，生成 CuSCN ，不吸附 I_2 。

六. 高锰酸钾法测定水中化学耗氧量

在强酸性介质中：



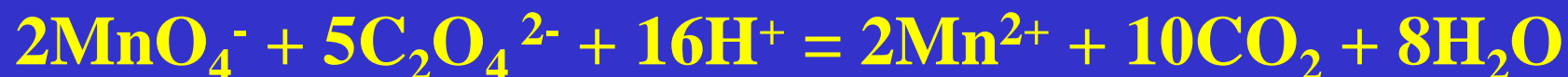
酸性、碱性、中性：



强碱：



COD 是指用强氧化剂定量氧化水中还原性物质所消耗的氧化剂的量，以质量浓度 $\rho(\text{O}_2)$ 表示，单位 **mg/L**。



七. 银量法

- 莫尔法 (Mohr)

AgNO_3 , K_2CrO_4 , 6.5-10.5 , 测 Cl^- , Br^-

- 佛尔哈德法 (Volhard)

NH_4SCN , $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 酸性, 测 Ag^+ , 返滴定法, 加过量 AgNO_3 标准溶液, 测 Br^- , I^-

测 Cl^- 时 $\text{AgCl} + \text{SCN}^- = \text{AgSCN} + \text{Cl}^-$ 加硝基苯或二氯乙烷

- 法扬司法 (Fajans)

AgNO_3	吸附指示剂	pH	
	荧光黄	7-10	Cl^- , Br^- , I^-
	二氯荧光黄	4-10	Cl^- , Br^- , I^-
	曙红	2-10	Br^- , I^-

