

电位分析法模块之

任务 5 电位滴定法测定亚铁离子含量

教学任务

- 完成饮用水中 Fe^{2+} 含量的测定
- 处理数据

教学方法

- 引探和讲练结合

教学学时

- 每 20 人一个学习组，1 人一台酸度计，整个任务需 6 学时。

教学设计

问题：如何测定饮用水的 Fe^{2+} 含量？



学生讨论，教师引导并确定分析方法和操作步骤



演示电位滴定的整个过程



学生完成电位滴定测定水中 Fe^{2+} 的操作



问题：如何确定滴定终点？



教师引导学生观察测量数据规律



总结电位滴定法滴定终点的方法



学生讨论，教师总结电位滴定法的特点，不同类型电位滴定电极对的选择原则



下次课程：测定牙膏中氟离子含量

课程引入

- 在化学滴定法中，实验的关键是选择一种合适的指示剂指示终点的到达。例如当我们用重铬酸钾滴定 Fe^{2+} 时可选用邻苯氨基苯甲酸作指示剂，在滴定终点时溶液颜色由无变为红色。但是当样品溶液中有明显的颜色时如何指示终点？
- 讨论：由于样品溶液有色，采用一般的指示剂无法指示终点。
 - 可以对样品进行脱色，如吸附，萃取等方法使样品溶液退去颜色。然后加指示剂滴定。此方法操作繁琐，在脱色过程中可能引入污染或样品损失引起误差。

- 用其他的测定方法如原子吸收法、原子发射法等。需要特殊的仪器设备。
- 采用电位滴定法

电位滴定装置

□ 用下面的实验装置可以直接进行重铬酸钾滴定 Fe^{2+} 的测定。

- 指示电极：铂电极
- 参比电极：双液接甘汞电极
- 滴定管
- 酸度计
- 电磁搅拌器
- 搅拌子

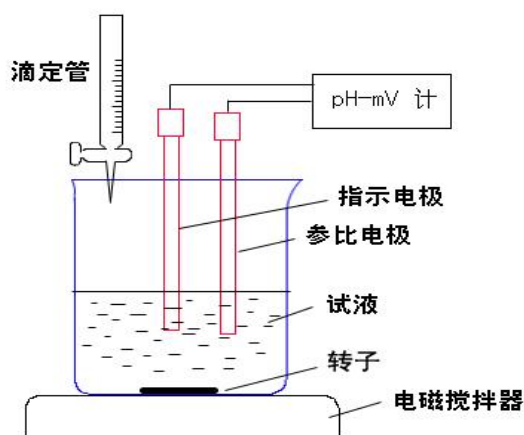


图 电位滴定装置

测定过程演示

□ 电位滴定装置的安装

- 铂电极：将铂电极浸入热的 $w(\text{HNO}_3)=10\%$ 硝酸溶液中数分钟，取出，用水冲洗干净，蒸馏水冲洗，置电极架上。
- 双盐桥甘汞电极的准备：检查饱和甘汞电极内液位、晶体、气泡及微孔砂芯渗漏情况并作适当处理后，用蒸馏水清洗外壁，吸干外壁水珠，套上充满饱和氯化钾溶液的盐桥套管，用橡皮圈扣紧，置电极架上。
- 在滴定管中加入重铬酸钾标准滴定溶液，调节液面 0.00mL。

□ 打开酸度计电源开关，预热 20 分钟。

□ 试液中 Fe^{2+} 含量的测定

- 移取 20.00mL 试液于 250mL 的高型烧杯中，加入硫酸—磷酸混合酸 (1+1) 10mL，稀释至 50mL 左右。加一滴邻苯氨基苯甲酸指示液，放入洗净的搅拌子，将烧杯放在搅拌器上，插入电极。
- 开启搅拌器，将酸度计的选择开关置于“mv”位置，记录溶液的起始电位。
- 滴加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，待电位稳定后读取电位值及滴定剂加入体积。
- 滴定开始时每加入 5mL 标准滴定溶液记录一次电位值，然后减少加入量为 1.0mL, 0.5mL 后记录。在化学计量点附近每加 0.1mL 记录一次，过化学计量点后再每加 0.5mL 或 1.0mL 记录一次，直至电位变化不大为止。观察溶液颜色变化时对应的滴定体积。

学生提问

对教师演示过程中的细节由不理解或不明白之处提问。

(教师也可设计几个问题, 引导学生)

注意事项

- 每滴加一次滴定剂, 平衡后测量电动势。
- 滴定过程的关键是确定滴定反应的化学计量点时, 所消耗的滴定剂的体积。
- 首先需要快速滴定寻找化学计量点所在的大致范围, 正式滴定时, 滴定突跃范围前后每次加入的滴定剂体积可以较大, 突跃范围内每次滴加体积控制在 0.1mL。

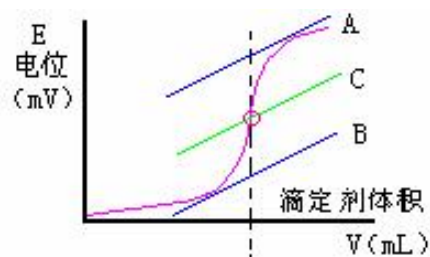
学生实训

- 学生按照教师的演示完成实验操作, 平行测定三次, 记录实验数据, 填入下表。
- 滴定体积记入 V_1/mL 一栏, 对应的电位值记入 E_1/mV 。
- 问题: 怎么正确确定滴定终点?

实验数据处理

□ E-V 曲线法

以加入滴定剂的体积 V (mL) 为横坐标以相应的电动势 E (mV) 为纵坐标, 绘制 $E-V$ 曲线。 $E-V$ 曲线上的拐点 (曲线斜率最大处) 所对应的滴定体积即为终点时滴定剂所消耗体积 (V_{ep})。E-V 曲线法适于滴定曲线对称的情况, 而对滴定突跃不十分明显的体系误差大。

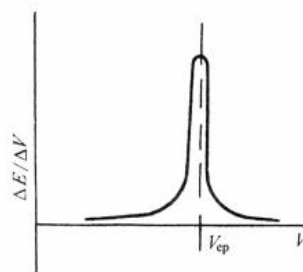


□ 一阶微商法

将数据中的 V 对 $\Delta E/\Delta V$ 作图, 可得到一呈峰状曲线, 曲线最高点由实验点连线外推得到, 其对应的体积为滴定终点时标准滴定溶液所消耗的体积—滴定终点体积 V_{ep} 。

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1}$$

此法确定终点较准确, 但是手续繁琐。



$\Delta E/\Delta V-V$ 曲线

□ 二阶微商法

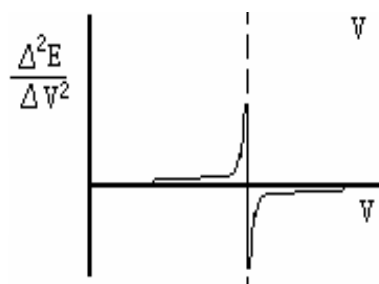
$\Delta^2 E/\Delta V^2$ 表示 $E-V$ 曲线的二阶微商 $\Delta^2 E/\Delta V^2$

➤ 作图法

以 $\Delta^2 E/\Delta V^2$ 对 V 绘制曲线, 此曲线最高点与最低点连线与横坐标的交点即为滴定终点体积。

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_2 - \left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_1}{V_2 - V_1}$$

$\Delta^2 E / \Delta V^2 - V$ 曲线



➤ 计算法

当滴定体积 V_1 对应 $(\Delta^2 E / \Delta V^2)_1$ 由正变为负值 $(\Delta^2 E / \Delta V^2)_2$ 时此时滴定体积 V_2 。则滴定终点 V_{ep} 按下式计算。

$$\frac{V_2 - V_1}{\left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}\right)_2 - \left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}\right)_1} = \frac{V_{ep} - V_1}{0 - \left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}\right)_1}$$

电位滴定法的特点

- ❑ 电位滴定法不同于直接电位法，直接电位法是以所测得的电池电动势（或其变化量）作为定量参数，因此其测量值的准确与否直接影响定量分析结果。电位滴定法测量的是电池电动势的变化情况，它是根据电动势变化情况确定滴定终点，其定量参数是滴定剂的体积，因此在直接电位法中影响测定的一些因素如不对称电位、液接电位、电动势测量误差等在电位滴定中可得以抵消。
- ❑ 电位滴定法与化学分析法的区别是终点指示方法不同。普通的滴定法是利用指示剂颜色的变化来指示滴定终点；电位滴定是利用电池电动势的突跃来指示终点。

电位滴定电极对的选择原则

各类滴定常用电极

| 序 号 | 滴 定 类 型 | 电 极 系 统 | | 预 处 理 |
|--------|----------------|-----------------|----------------------|---|
| | | 指 示 电 极 | 参 比 电 极 | |
| 1 | 酸碱滴定 (水溶液中) | 玻璃电极 铈电极 | 饱和甘汞电极 饱和甘汞电极 | (1) 玻璃电极: 使用前须在水中浸泡 24h 以上, 使用后立即清洗并浸于水中保存。 (2) 铈电极: 使用前用砂纸将表面擦亮, 使用后应冲洗并擦干。 |
| 2 | 氧化还原滴 定 | 铂电极 | 饱和甘汞电极 | 铂电极: 使用前应注意电极表面不能有油污物质, 必要时可在丙酮或硝酸溶液中浸洗, 再用水洗涤干净。 |

| | | | | |
|---|---------------|---------------------------------|----------------------------|--|
| 3 | 银量法 | 银电极 | 饱和甘汞电极 (双盐桥型) | (1) 银电极: 使用前应用细砂纸将表面擦亮然后浸入含有少量硝酸钠的稀硝酸(1+1)溶液中, 直到有气体放出为止, 取出用水洗干净。 (2) 双盐桥型饱和甘汞电极: 盐桥套管内装饱和硝酸钠或硝酸钾溶液。其他注意事项与饱和甘汞电极相同。 |
| 4 | EDTA 配位 滴定 | 金属基电极 离子选择性电 极 Hg/Hg-EDTA | 饱和甘汞电极 饱和甘汞电极 饱和甘汞电极 | |

思考题

- 本实验采用的两种滴定终点指示方法, 哪一种指示灵敏准确且不受试液底色的影响?
- 为什么氧化-还原滴定可以用铂电极作指示电极? 滴定前为什么也能测得一定的电位?
- 如何测定自来水中的氯离子含量?

下次课程问题:

氟具有防龋齿作用, 广泛用于牙膏及漱口水中。但过高的氟含量可能会引起中毒, 从而损害神经系统, 引发骨质疏松症, 因此有必要对牙膏中的氟离子含量进行测定, 运用所学知识, 测定儿童牙膏中的氟离子含量。