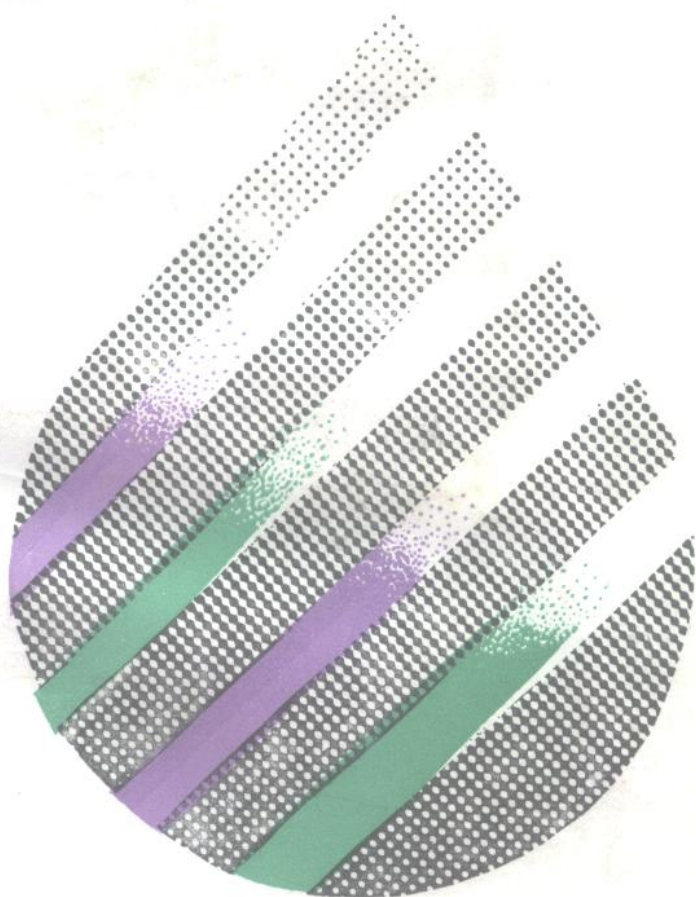


光度滴定法

赵彦华

光度滴定法

● 赵彦华



0657-3

出版社

光度滴定法

赵彦华

高等教育出版社

本书阐述了各种光度滴定法的基本原理、方法及应用,通过大量实例,对各种光度滴定法所需的仪器、试剂及其配制方法,详细的操作步骤都作了介绍,取材较新,内容全面,并采用了法定计量单位。

本书可供高等学校化学、化工类专业和其他有关专业师生以及有关科技人员参考。

(京)112号

光度滴定法

赵彦华

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 4.25 字数 100 000

1992年8月第1版 1992年8月第1次印刷

印数 0001—1 904

ISBN7-04-002991-X/O·937

定价 2.70 元

前 言

本书是为配合分析化学教学而编写的教学参考书，目的在于在工科分析化学教学的基础上扩大光度分析的知识面。

本书内容包括吸光、荧光、旋光、浊度等光度滴定法及其使用的仪器和发展近况。本书可供高等学校化学、化工类专业以及其他有关专业学生及教师参考，也可供厂矿企业从事分析工作的人员参考。

本书的编写得到华南理工大学宋清教授的大力支持，承蒙浙江大学宣国芳副教授初审、成都科技大学皮以凡教授复审并提出宝贵意见，在此一并表示衷心的感谢。由于编者水平有限，书中不当之处恳切希望读者批评指正。

编 者

1988年8月

目 录

第一章 绪 论	(1)
1-1 光度滴定法简介	(1)
1-2 光度滴定法的发展	(2)
1-3 光度滴定法的应用	(4)
参考文献	(4)
第二章 均相系统中的吸光滴定法	(6)
2-1 直接滴定法	(6)
1. 单一组分的测定	(6)
2. 混合物的滴定	(7)
3. 误差来源	(9)
2-2 间接滴定法	(11)
1. 吸光度-体积曲线法	(11)
2. 指示剂比法	(13)
3. 误差来源	(18)
4. 高精度直线外推终点定位法	(19)
2-3 方法的应用	(23)
1. 微量铁的测定	(23)
2. 天然水中痕量碘的测定	(25)
3. 锰、铬、钒混合物的连续滴定	(28)
4. 分光光度萃取滴定法测定痕量金属	(31)
参考文献	(35)
第三章 均相系统中的荧光灯定法	(37)
3-1 荧光光度法的基本原理	(37)
1. 荧光发射光谱	(37)
2. 荧光强度和溶液浓度的关系	(38)
3. 溶剂、pH 值以及温度对荧光强度的影响	(41)

4. 激发光的照射对荧光强度的影响	(42)
5. 荧光光度法的优点及限制	(42)
3-2 分光荧光光度滴定法	(43)
1. 自指示剂直接滴定	(43)
2. 指示剂滴定法	(44)
3-3 方法的应用	(45)
1. 荧光光度滴定法连续测定溶液中的钙、镁、铁	(45)
2. 以 8 羟基喹啉-5 磺酸为滴定剂、荧光光度滴定法测定 Cu(II)、Ni(II)、Co(II)、Fe(II) 及 Mn(II) 等二价阳离子	(49)
3. 荧光法确定终点的光化学络合滴定	(53)
参考文献	(57)
第四章 分光旋光滴定法	(58)
4-1 分光旋光分析法的基本原理	(58)
1. 自然光与偏振光	(58)
2. 旋光色散及圆的二向色性	(59)
3. ORD 及 CD 曲线的分类	(62)
4. 旋光物质的旋光度与溶液浓度的关系	(65)
4-2 分光旋光滴定的方法	(66)
1. 非旋光弱酸及弱碱的分光旋光滴定法	(66)
2. 旋光弱酸及弱碱的分光旋光滴定法	(69)
3. 分光旋光滴定金属离子及非旋光配位体	(69)
4. 分光旋光滴定法测定金属离子, 旋光配位体及配位体-金属离子比	(70)
4-3 方法的应用	(72)
1. 以丙二胺四乙酸为滴定剂, 分光旋光滴定 3d 过渡金属	(72)
2. 钡-钙、镉-铜及镉-锌混合物的分光旋光连续滴定法	(77)
3. 分光旋光反滴定法测定 Sn(IV) 及 Sb(III)	(82)
参考文献	(86)
第五章 浊度及散射浊度滴定法	(88)
5-1 浊度法及散射浊度法的基本原理	(88)
1. 光的散射	(88)

2. 影响散射光强的因素·····	(89)
3. 散射光强与颗粒浓度的关系·····	(90)
5-2 浊度及散射浊度滴定的方法·····	(92)
5-3 方法的应用·····	(94)
1. 镍的光度滴定·····	(94)
2. 光度浊度滴定法测定易熔合金中的镉·····	(95)
参考文献·····	(97)
第六章 光度滴定法使用的仪器及发展近况 ·····	(98)
6-1 光度滴定仪的发展概况·····	(98)
6-2 荧光滴定仪·····	(102)
6-3 光电旋光仪·····	(112)
6-4 光导纤维滴定仪·····	(114)
1. 简介·····	(114)
2. 光导纤维滴定器·····	(117)
6-5 用于酸碱及络合滴定的光传感器及膜光传 感器·····	(122)
参考文献·····	(124)

第一章 绪 论

1-1 光度滴定法简介

根据被滴定溶液在滴定过程中吸光度、荧光强度或旋光度的变化,以求出滴定终点的方法,称为光度滴定法。

在滴定过程中,随着滴定剂的加入,溶液中吸光物质、荧光物质或旋光物质(待测物质或反应产物)的浓度不断发生变化,因而溶液的吸光度、荧光强度或旋光度也随之变化。以吸光度 A (荧光强度 I 或旋光度 α) 对加入的滴定剂体积 V 作图,可得到光度滴定曲线。它一般由两条斜率不同的直线组成,一条位于等当点之前,另一条位于等当点之后,两条直线段的交点或延长线的交点,即为滴定终点。

光度滴定法的特点:

(1) 化学分析法中的滴定法是依据等当点附近待测离子浓度的对数值发生突变来确定终点的,这就要求反应的完全程度较高。而光度滴定法是依据吸光度 A (或荧光强度,或旋光度) 对滴定剂体积 V 作图来确定终点的,允许加入过量很多的滴定剂。在滴定初始,待测离子处于过量,等当点后,滴定剂处于过量,只要待测离子浓度和滴定剂浓度与吸光度(或荧光强度,或旋光度)间存在着很好的线性关系,就可通过作图确定滴定的终点,而与等当点附近曲线是否发生弯曲无关。因此,反应完全程度差的体系,用光度滴定法仍能获得较准确的结果。

(2) 光度滴定法与一般比色法和分光光度法不同，它不是从测得的单一吸光度(荧光强度或旋光度)值直接计算分析结果，而是由在离等当点前后很大范围内多次测量所得的实验数据来确定终点的，因此比一般光度法具有更高的准确度和精密度。

(3) 光度滴定法与容量滴定法比较，其显著的优点是能检测很稀溶液中的吸光度(或荧光强度)的微小变化，因而可滴定低含量的组分。并可用于在紫外区及近红外区产生吸收的物质的测定。

(4) 容量滴定法难于测定底色较深的溶液，而用光度滴定法只需选用合适的波长就可进行测定。

(5) 选择适当的波长进行滴定，可避免共存于被测定溶液中的其他能产生吸收的物质的干扰。测定的精密度可达 0.5% 或更好些。改变滴定池的大小可改变测量的灵敏度。

此外，与电位滴定法相比，由于溶液吸光度与浓度成线性关系，而电位与活度为对数关系，故光度滴定法较电位滴定法更为灵敏。

1-2 光度滴定法的发展

据文献报道，早在 1866 年，Bahr 及 Bunsen 就使用了光度检测滴定终点的方法测定硅铍钇矿石中的锆钽混合物。1926 年 Field 及 Baas-Becking 制成第一台光度滴定仪并用以测定生物色素的生成及破坏速度。1928 年 Müller 及 Partridge 使用普通的光电光度计，利用滴定终点时光电流的急剧改变去操作继电器，终止滴定管内滴定剂的流出，从而确定滴定的终点。

在本世纪 30 年代，就研制出不少光度滴定仪器并将其应用于普通的滴定工作中。当时著名的工作者有日本的 Somiya 及 Shiraishi 和美国的 Partridge 及 Müller。他们曾应用光度法确

定一些酸碱、氧化还原以及沉淀反应的滴定终点。

在 40 及 50 年代里,光度滴定法的基本理论及应用均有较大的发展,在这个时期里, Ringbom^[8]及 Bobtelsky^[4]先后对浊度光度滴定法进行了卓有成效的研究;其后 Lambert 将浊度滴定技术应用於阴、阳离子表面活性剂的分析^[5], Nichols 及 Kindt^[6]则用此法测定了皂液形成胶束的临界浓度。

Yoe 及 Jones^[7]首先应用光度滴定法测定了络合物 Fe(III)-1,2-羟基苯-3,5-二磺酸盐的化学式; Underwood^[8]进行了混合金属离子的滴定; Marplet^[9]首先采用打萨腺的非水溶液作为滴定剂,在苯-甲醇溶液中滴定油中的锌,这种方法后来被 Garlik^[10]发展,扩大成为两相萃取滴定法。

Goddu 及 Hume^[11]对自指示剂弱酸的光度滴定进行了深入的研究; Ringbom^[12]等详细地研究了光度螯合滴定的理论。Higuchi 提出了指示剂光度滴定弱酸的精密测定法,此法后来称为 Higuchi 作图法^[13]。

1962 年 Bruckenstein 及 Gracias^[14]应用示差高精度光度滴定法分析了稀弱酸,其后 Groenveld^[15,16]等对光度滴定法的准确度及检出极限进一步从理论上作了充分的研究。1963 年 Kirschner 及 Bhatnager 首创了旋光滴定法,在这个时期里引人注目的光导纤维也开始进入自动光度滴定仪中代替吸收池使用。

自 70 年代开始,计算机已广泛应用于分光光度计中,用电子计算机控制的光度滴定仪也应运而生。

综上所述,随着科学技术的不断发展,光度滴定法已经不仅仅限于利用物质的吸光特性来进行滴定分析,还可以利用其他特性进行分析,根据这些特性发展了如旋光光度滴定法、荧光光度滴定法、浊度滴定法、浊度散射滴定法以及折射滴定法,大大地扩大了光度滴定法的范围。此外,为了提高方法的选择性及灵敏度,还采

用了分光萃取滴定及分光荧光萃取滴定法。由于在仪器制造方面不断地引入新技术,分析所使用的仪器也有了很大的发展,例如:将光导纤维,数字打印机,微型电子计算机等应用于各种滴定仪中。

1-3 光度滴定法的应用

光度滴定法可分为直接滴定法和间接滴定法两类,前者根据滴定过程中参与滴定反应的物质本身吸光度的变化来确定终点,故又称自指示剂法;后者需加入适当的指示剂,根据滴定过程中指示剂吸光度(荧光或旋光度)的变化求出滴定终点,故又称指示剂滴定法。

光度滴定法常用于低浓度溶液和反应不完全的反应,例如:弱酸弱碱的中和反应;电位相差不大的氧化还原反应;具有中等溶解度的物质的沉淀反应。

光度滴定法除可用于单组分的测定外,还可用于多组分的测定,例如用 NaNO_2 标准溶液连续滴定特种钢中的 Mn(II) 、 Cr(VI) 及 V(V) 。

在生物化学的研究中,诸如核酸结构的研究,酶溶液的厌氧氧化还原滴定,以及蛋白质反应的热力学及动力学研究中均常采用光度滴定法。

关于光度滴定法应用的详细情况,将在以后各章中介绍。

参 考 文 献

- [1] Headridge J. B., "Photometric Titration", Pergamon Press, New York, N. Y., 1961.
- [2] Stuart P. Eriksen and Kenneth A. Connors, *J. Pharm. Sci.*,

53(5), 465(1964).

- [3] A. Ringbom, *Z. Anal. Chem.*, **122**(1941)263.
- [4] M. Bobtelsky, *Anal. Chim. Acta*, **13**, 172(1955).
- [5] J. M. Lambert, *J. Colloid Sci.*, **2**, 479(1947).
- [6] M. L. Nichols et al., *Anal. Chem.*, **22**, 785(1950).
- [7] J. H. Yoe and A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).
- [8] A. L. Underwood, *Anal. Chem.*, **25**, 1910(1953).
- [9] T. L. Marple et al., *Anal. Chem.*, **30**, 937(1958).
- [10] A. Galik, *Talanta*, **13**, 109(1966).
- [11] R. F. Goddu and D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **26**, 1679(1954).
- [12] A. Ringbom et al., *Anal. Chim. Acta*, **11**, 153(1954).
- [13] T. Higuchi, C. Rehm and C. Barnstein, *Anal. Chem.*, **28**, 1506(1956).
- [14] S. Bruckenstein et al., *Anal. Chem.*, **34**, 975(1962).
- [15] E. R. Groeneveld et al., *Z. Anal. Chem.*, **219**, 328(1966).
- [16] E. R. Groeneveld et al., *Analyst* (London), **94**, 860(1969).

第二章 均相系统中的吸光滴定法

均相系统中的吸光滴定法可分为直接滴定法与间接滴定法,下面分别进行讨论。

2-1 直接滴定法

直接滴定法即自指示剂滴定法。几乎所有的紫外及近红外区的吸光滴定均属此类,对于可见光区的滴定则仅限于被测组分、滴定剂、或反应生成物三者之一在可见光区有强烈吸收者。

1. 单一组分的测定

随着被测定物质及滴定剂的不同,其滴定曲线的形式不同,图2-1是一些典型的滴定曲线图。

曲线(a)属于只有滴定剂对所选用波长的光产生吸收,而待测物质及反应产物均不产生吸收的滴定类型。例如,以 KMnO_4 溶液滴定酸性的 Fe(II) 溶液即为此类型。

曲线(b)为滴定剂及反应产物对所选用波长的光均无吸收,而待测物质有强烈吸收的滴定类型。例如,以 EDTA 溶液滴定水杨酸铁溶液就属此类。如果反应产物亦对选定波长的光产生吸收,但 $A_{\text{产物}} > A_{\text{待测物}}$ 时,其滴定曲线形状亦如此。

曲线(c)为滴定剂及待测物质对所选用波长的光均有吸收,而反应产物无吸收时的滴定曲线。例如,用 KBrO_3 - KBr 标准溶液,在波长为 360 nm 时滴定 Sb(III) 的 HCl 溶液。

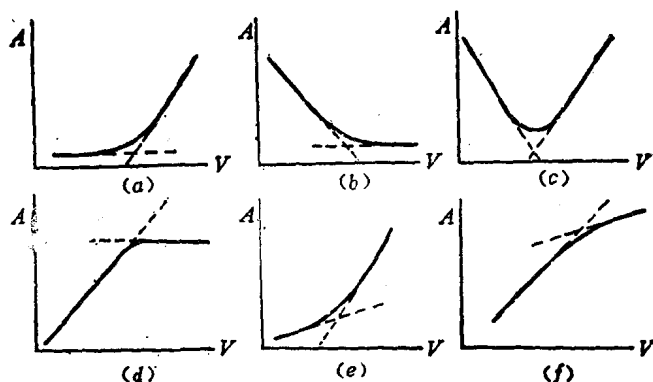


图 2-1 直接光度滴定法滴定曲线

曲线(d)是滴定剂及待测物质对所选用波长的光均无吸收,而反应产物有吸收的滴定类型。如果待测物质对选定波长的光亦有吸收,但 $A_{\text{产物}} > A_{\text{测物}}$,其滴定曲线形式亦如此。

曲线(e)表示滴定剂比反应产物具有更大的吸光能力,或者在等当点前后生成两种吸光能力不同的产物,而且等当点后的产物吸光能力较大。如果滴定剂或等当点后的产物的吸光度较小,则为(f)形式。

2. 混合物的滴定

自指示剂光度滴定法的优点之一就是能分别测定混合物中性质相近的组分。下面列举酸碱滴定中二元及多元混合物的滴定情况。

(1) 二元混合物 在被滴定溶液中如果含有两种酸(或碱),其中较弱者在 λ_1 附近有吸收,而较强者在同一波长无吸收,那么,就可以在波长 λ_1 处进行滴定。下面以过氯酸标准溶液滴定 2-甲基-5 硝基苯胺($pK_b(H_2O) = 12.0$)及 4-甲基-2 硝基苯胺($pK_b(H_2O) = 13.5$)混合物的非水溶液为例来说明滴定时的情况。图 2-2 为此非水滴定的滴定曲线。

在上述混合物中, 后者为较弱的碱, 它在波长为 520 nm 附近有较强的吸收, 而前者在此波长无吸收, 因此在 $\lambda = 520 \text{ nm}$ 进行滴定时, 首先是 2-甲基-5 硝基苯胺被滴定, 此时溶液的吸光度无变化, 在其滴定完成后, 4-甲基-2 硝基苯胺开始被滴定, 随着滴定剂的加入, 溶液的吸光度逐渐下降, 最后, 当上述二组分均被滴定完时, 溶液的吸光度则下降至一恒定值。从图 2-2 的滴定曲线上则可求出两个相应的滴定终点。

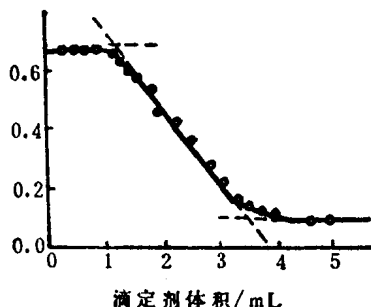


图 2-2 在醋酸溶液中以 HClO_4 溶液滴定 2-甲基-5 硝基苯胺及 4-甲基-2 硝基苯胺的滴定曲线

(2) 多组分混合物的滴定 多组分混合物的分析, 可用波长移动法 (wavelength shift technique)。Hummelstedt 及 Hume^[1] 以四个羟胺 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NOH}$) 为标准溶液成功地对磷酸二苯酯、2, 4-

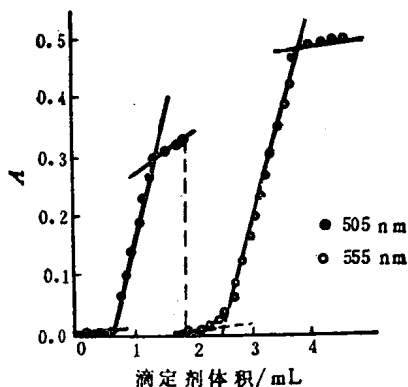


图 2-3 在异丙醇中以四个羟胺滴定磷酸二苯酯、2, 4-2 硝基苯酚、对硝基苯酚及间硝基苯酚混合物的滴定曲线

2 硝基苯酚、对硝基苯酚及间硝基苯酚四个混合物的非水溶液进行了光度滴定。其滴定曲线见图 2-3。

上述四个化合物，其酸性是依次递减的。在波长为 505nm 处，磷酸二苯酯的阴离子无吸收，而其他三组分的阴离子均有吸收。当加入滴定剂时，首先是酸性最强的磷酸二苯酯被滴定，此时溶液的吸光度近于零且保持不变，待其滴定终了，2, 4-二硝基苯酚接着被滴定，由于其阴离子产生强烈的吸收，溶液的吸光度呈直线上升，形成了滴定曲线的第二个线段，用反向外推法可得到磷酸二苯酯的滴定终点（在此，2, 4-二硝基苯酚实际上起到了光度滴定无色的磷酸二苯酯的指示剂的作用）。当 2, 4-二硝基苯酚滴定终了时，下一个被滴定的组分是对硝基苯酚，其阴离子在波长为 505 nm 处亦产生吸收，但吸光程度较二硝基苯酚为差，因而形成第三个线段，外推第二及第三线段，可得到二硝基苯酚的滴定终点。

由于间硝基苯酚在波长为 505 nm 处有很强的吸收，滴定时溶液的吸光度读数上升很多，为避免吸光度读数过高，将滴定波长移至 555 nm 处继续滴定。待对硝基苯酚滴定终了时，间硝基苯酚开始被滴定，溶液的吸光度直线上升而形成了第四个线段，这样就可确定第三个终点。待间硝基苯酚滴定终了后，溶液的吸光度不再改变而保持一定值，这样就可确定最后一个终点。

3. 误差来源

光度直接滴定法，有时可得到非常满意的结果，即滴定曲线的两直线段相交于终点。然而，在许多滴定中，两线段或多或少呈弯曲状态，尤其在等当点附近为甚。这样，利用直线外推法求得的终点，其可靠性就降低了。

线段弯曲的原因很多，最主要的原因是由于滴定反应不完全，弯曲出现在终点附近就有力地说明了这一事实。例如，在酸碱滴定中，由于盐的水解，其光度滴定曲线在终点附近常呈弯曲状。以

强碱滴定弱酸为例,如果酸的 $pK_a \leq 7$, 滴定可得到满意的直线; 如果酸更弱, 则终点附近曲线明显弯曲。但如果水溶液中 $c_a \cdot K_a \geq 10^{-12}$, 亦可得到满意的结果^[2]。为了获得更为准确的终点值, Grunwald^[3] 提出了对滴定曲线弯曲部分的数据进行数学校正的方法, 详细内容见参考资料[3]。另一原因是稀释效应。如果被滴定溶液的体积由于滴定剂的加入而显著增加, 就会导致在滴定过程中各吸光组分的浓度下降, 其结果是线段向浓度轴弯曲而明显偏离比尔定律。稀释效应可用下式进行校正:

$$A_x = A_m \times \frac{V+v}{V} \quad (2-1)$$

式中: A_x ——真正的吸光度;

A_m ——测得的表现吸光度;

V ——样品溶液的最初体积;

v ——加入滴定剂溶液的体积。

要使稀释效应降低至可以忽略不计, 通常的做法是采用高浓度的滴定剂。

温度的改变, 对滴定结果也有一定的影响, 例如在络合滴定中, 络合物的稳定常数与温度有关, 温度增高, 就会增大络合物的离解而使吸光度下降。在光度滴定过程中, 溶液的温度受外部温度改变的影响不大, 但滴定反应的生成热以及搅拌器的摩擦热, 可能导致温度上升而影响溶液的吸光度。在大多数情况下, 光度滴定是在稀溶液中进行的, 故温度的影响一般可忽略。如果是在较浓溶液中进行滴定, 滴定过程中温度的上升影响到吸光度的测定时, 则滴定应在恒温控制器内进行。

此外, 非单色光、散射光的影响, 均会使滴定产生误差。