

计算滴定分析法的 理论及应用

张 云 著



科学出版社
www.sciencep.com

计算滴定分析法的 理论及应用

张 云 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共计8章,比较系统地介绍了计算滴定分析法的分类、计算模型及测定原理,影响两类计算滴定分析法测定结果准确度的因素,沉淀、酸碱、氧化还原及氟-金属离子配位计算滴定法的原理与应用,生成函数法在配合物或酸稳定常数测定中的应用及控制电位滴定法在氨基酸测定中的应用。

本书可供相关领域科技人员参考,也可以作为分析化学或相关专业的研究生或本科生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

计算滴定分析法的理论及应用/张云著. —北京:科学出版社,2010
ISBN 978-7-03-026225-7

I. 计… II. 张… III. 滴定-无机分析-方法 IV. O655.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 229883 号

责任编辑:杨 震 周 强 王国华 / 责任校对:桂伟利

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年1月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010年1月第一次印刷 印张:16

印数:1—2 500 字数:317 000

定价:48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

计算滴定分析法是滴定原理与数学方法及计算技术相结合的产物。相对于传统滴定分析法,计算滴定分析法有其特殊的内在规律,也有更加广泛的适用范围。

本书在作者近 20 年研究成果并结合他人成果的基础上写作而成。全书共计 8 章,比较系统地介绍了计算滴定分析法的分类、计算模型及测定原理,影响两类计算滴定分析法测定结果准确度的因素,沉淀、酸碱、氧化还原及氟-金属离子配位计算滴定法的原理与应用,生成函数法在配合物或酸稳定常数测定中的应用及控制电位滴定法在氨基酸测定中的应用。

为了便于读者的理解和方法的推广,本书并没有把主要精力放在计算方法的介绍上,而是着重介绍了计算模型的简化及简化后计算模型的使用条件,以便可用比较简单的计算方法(如线性最小二乘法)解决计算滴定分析法的运算问题。

在作者的长期研究及本书的编写过程中,得到了华东理工大学朱明华教授、樊行雪教授、杜一平教授,同济大学李通化教授、朱仲良教授的指导和帮助;硕士研究生江勇、徐刚、许圆、于雪涛、谭超、李大鹏、褚亮亮、孙健、刘婷婷、高学鹏、余婷、王燕、夏海艳、孟洁及王敏参加了部分研究和实验,张清华绘制了部分插图;本书的出版,得到了科学出版社杨震先生、周强先生的大力协助。谨此一并致谢。

对于书中存在的不足和错误,希望读者给予指正。

作 者

2009 年 9 月于同济大学

目 录

前言

第 1 章 计算滴定分析法的基本概况	1
1.1 引言	1
1.2 计算滴定分析法的分类	1
1.3 控制体积滴定法	2
1.3.1 线性滴定法	2
1.3.2 单点滴定法	4
1.3.3 双点滴定法	4
1.3.4 控制体积滴定法与其他方法的比较	5
1.4 控制电位滴定法	6
1.4.1 计算模型	6
1.4.2 测定原理	7
1.4.3 滴定波谱的概念	8
1.4.4 k 或 k_t 的物理意义	9
1.5 两类计算滴定分析法的区别和联系	10
1.5.1 滴定形式的差异	10
1.5.2 分析依据的差异	10
1.5.3 计算模型的差异	10
1.5.4 数据采集状态的差异	11
1.5.5 标准溶液(或校正溶液)的差异	11
1.5.6 电位误差对两类计算滴定分析法的影响	12
1.6 两类计算滴定分析法的进展	12
1.7 本书涉及的计算方法	13
1.8 本书所介绍的主要内容	14
第 2 章 计算滴定分析法的误差分析	16
2.1 关于计算滴定分析法误差分析的概述	16
2.2 控制体积滴定法的误差分析	17
2.2.1 电位测定误差对结果误差的影响与滴定分数的关系	17
2.2.2 电位测定误差对测定结果准确度的影响	18

2.2.3	电位测定误差对测定结果准确度的影响随 α 变化的原因	21
2.2.4	影响控制体积滴定法测定结果准确度的其他因素	23
2.3	控制电位滴定法的误差分析	24
2.3.1	电位控制误差及滴定剂体积误差对测定结果准确度的影响	24
2.3.2	多组分体系的测定误差与比例系数的关系	27
2.3.3	滴定曲线差异对测定结果准确度的影响	28
2.3.4	提高测定结果准确度需要考虑的其他因素	30
2.3.5	控制电位滴定法选择合适的滴定反应或滴定形式需考虑的因素	31
第3章	沉淀计算滴定法	32
3.1	关于沉淀计算滴定法的概述	32
3.2	关于沉淀线性滴定法计算模型的讨论	32
3.2.1	$[\text{Ag}^+]$ 和 $[\text{X}^-]$ 的模拟计算	32
3.2.2	计算模型的不同形式、使用条件及可做的工作	34
3.3	沉淀线性滴定法的应用	35
3.3.1	待测物质浓度和条件溶度积常数的同时测定	35
3.3.2	滴定剂和待测物质浓度的同时测定	37
3.4	沉淀单点滴定法的应用	39
3.4.1	测定原理	39
3.4.2	滴定位置的选择	39
3.4.3	方法的适用对象	39
3.4.4	应用实例	40
3.4.5	关于 $\text{p}K_{\text{sp}} < 9$ 的滴定体系的讨论	40
3.4.6	Ag^+ 的测定	40
3.5	沉淀双点滴定法的应用	40
3.5.1	测定原理	40
3.5.2	滴定位置及滴定剂增量的选择	40
3.5.3	方法的适用对象	41
3.5.4	应用实例	41
3.5.5	Ag^+ 的测定	41
3.6	本章小结	41
第4章	酸碱计算滴定法	43
4.1	关于酸碱计算滴定法的概述	43
4.2	酸碱计算滴定法的计算模型	43
4.2.1	$[\text{H}^+]$ 与 E 的关系	43
4.2.2	溶液中的平衡关系	44

4.2.3	线性滴定法的计算模型	47
4.2.4	用 E 表示的线性滴定法计算模型	48
4.2.5	单点滴定法计算式	50
4.2.6	双点滴定法计算式	51
4.2.7	控制电位滴定法计算模型	52
4.3	酸碱线性滴定法的应用	53
4.3.1	单纯形最优化法在酸碱线性滴定法测定中的应用	53
4.3.2	非线性最小二乘法在滴定剂和待测酸浓度同时测定中的应用	56
4.3.3	线性最小二乘法在酸浓度和条件质子化常数同时测定中的应用	58
4.3.4	线性最小二乘法在滴定剂和待测酸浓度同时测定中的应用	59
4.3.5	关于酸碱线性滴定法的小结	60
4.4	酸碱单点滴定法的应用	60
4.4.1	测定原理	60
4.4.2	单元酸单点滴定法的应用	60
4.4.3	多元酸单点滴定法的应用	63
4.5	酸碱双点滴定法的应用	68
4.5.1	测定原理	68
4.5.2	单元酸双点滴定法的应用	68
4.5.3	多元酸双点滴定法的应用	72
4.5.4	关于酸碱单点滴定法和双点滴定法的小结	75
4.6	单元酸单点滴定法的误差分析	75
4.6.1	电位测定误差对测定结果的影响	75
4.6.2	酸的质子化常数误差对测定结果的影响	78
4.6.3	水的质子自递常数误差对测定结果的影响	81
4.6.4	各种因素对测定结果综合影响的小结	83
4.6.5	关于单点滴定法的进一步讨论	84
第5章	氧化还原计算滴定法	96
5.1	关于氧化还原计算滴定法的概述	96
5.2	氧化还原计算滴定法的计算模型	96
5.2.1	线性滴定法计算模型	96
5.2.2	单点滴定法计算式	97
5.2.3	双点滴定法计算式	98
5.3	氧化还原线性滴定法的应用	98
5.3.1	Ce^{4+} 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的同时测定	98
5.3.2	$\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的同时测定	100

5.4 氧化还原单点滴定法和双点滴定法的应用	103
5.4.1 测定原理	103
5.4.2 滴定位置对单点滴定法的影响	103
5.4.3 滴定位置及滴定剂增量对双点滴定法的影响	104
5.4.4 电位系统误差的影响	105
5.4.5 Fe(Ⅲ)浓度的影响	105
5.4.6 单点滴定法和双点滴定法的应用实例	106
5.5 本章小结	106
第6章 氟-金属离子配位计算滴定法	107
6.1 关于氟-金属离子配位计算滴定法的概述	107
6.2 氟-金属离子配位计算滴定法的计算模型	108
6.2.1 相关的关系式	108
6.2.2 线性滴定法计算模型的导出	109
6.2.3 控制电位滴定法计算模型的导出	110
6.3 乙醇-水溶液中线性滴定法对铝的测定	113
6.3.1 测定原理	113
6.3.2 溶液 pH 的选择	116
6.3.3 乙醇浓度的影响	118
6.3.4 条件累积稳定常数与累积稳定常数的关系	118
6.3.5 应用实例	119
6.3.6 方法存在的问题	119
6.4 控制电位滴定法对铝、铁及镓单种离子的测定	119
6.4.1 测定原理	119
6.4.2 溶液 pH 的选择	119
6.4.3 低 pH 条件下控制电位滴定法使用氟离子选择性电极的可行性	121
6.4.4 氟离子的酸效应和金属离子的羟基配位效应对测定结果的影响	122
6.4.5 应用实例	123
6.5 控制电位滴定法对铝和铁或铝和镓混合离子的同时测定	123
6.5.1 测定原理	123
6.5.2 溶液 pH 的选择	123
6.5.3 非平衡状态下控制电位滴定法对铝和铁同时测定的可行性	124
6.5.4 铝和镓同时测定中误差大小的相对关系	126
6.5.5 应用实例	127
6.6 其他配位滴定体系的计算模型	127
6.7 基于氟-铝配位反应的动力学-电位法对铝测定的初步探讨	129

6.7.1	问题的引出	129
6.7.2	式(6-86)的导出	129
6.7.3	铝氟浓度比对 m 的影响及可能的原因	130
6.7.4	式(6-86)应用中存在的问题及可以采取的措施	131
6.7.5	误差的分布规律	132
6.7.6	动力学电位法对反应速率的要求	132
6.7.7	实验条件的控制	133
6.7.8	方法存在的问题	135
6.7.9	方法与计时电位法的区别和联系	135
6.8	本章小结	136
第7章	生成函数法在稳定常数测定中的应用	137
7.1	关于生成函数法在稳定常数测定中应用的概述	137
7.2	生成函数法对稳定常数测定的基本原理	137
7.2.1	生成函数的定义	137
7.2.2	生成函数法的基本关系式	139
7.2.3	生成函数与滴定剂体积及配位剂浓度或氢离子浓度的关系	139
7.2.4	配位剂平衡浓度的测定方法	140
7.2.5	测定步骤	140
7.2.6	生成函数法的特点	140
7.3	生成函数法在配合物或酸稳定常数测定中的应用	141
7.3.1	氟-金属离子配合物稳定常数的测定	141
7.3.2	氨基酸-金属离子配合物稳定常数的测定	143
7.3.3	多元酸稳定常数的测定	145
7.4	分段拟合生成函数法在稳定常数测定中的应用	148
7.4.1	分段拟合生成函数法的基本原理	148
7.4.2	应用实例	149
7.5	半整数生成函数法在稳定常数测定中的应用	149
7.5.1	生成函数与分布系数的关系	149
7.5.2	半整数生成函数的定义	150
7.5.3	半整数生成函数法计算式的导出	151
7.5.4	半整数生成函数法的测定原理	152
7.5.5	半整数生成函数法的使用条件及存在的问题	152
7.5.6	半整数生成函数法使用条件的物理意义	153
7.5.7	半整数生成函数法的应用实例	154
7.6	等分布准生成函数的概念及其在半整数生成函数法误差分析	

中的应用	154
7.6.1 定义等分布准生成函数的目的	154
7.6.2 等分布准生成函数的定义及意义	154
7.6.3 等分布准生成函数与半整数生成函数的关系	155
7.6.4 半整数生成函数与等分布准生成函数的误差 $\Delta \bar{n}/\bar{n}$	156
7.6.5 稳定常数测定误差 $\Delta K/K$ 与 $\Delta \bar{n}/\bar{n}$ 的关系	160
7.6.6 半整数生成函数法对最小稳定常数差值 $\Delta pK_{\min}$ 的要求	161
7.6.7 稳定常数测定误差的估计	163
7.7 关于生成函数法的进一步讨论	164
7.7.1 生成函数与分布系数关系的推导	164
7.7.2 数据采集位置的选择	167
7.7.3 分段拟合生成函数法或半整数生成函数法对配合物或酸稳定性 的要求	169
7.7.4 各种生成函数法特点的比较	177
7.8 本章小结	179
第8章 控制电位滴定法在氨基酸测定中的应用	180
8.1 关于氨基酸测定的概述	180
8.1.1 氨基酸的基本概况	180
8.1.2 氨基酸的酸碱性质及等电点的计算	181
8.1.3 氨基酸的测定方法	182
8.1.4 本章所介绍的内容	183
8.2 传统滴定分析法测定氨基酸的可行性	183
8.2.1 氨基酸测定可行性研究的意义	183
8.2.2 酸性氨基酸测定的可行性	184
8.2.3 碱性氨基酸测定的可行性	186
8.2.4 中性氨基酸测定的可行性	193
8.2.5 传统滴定分析法测定氨基酸的可行性小结	194
8.3 控制电位滴定法测定单种氨基酸	195
8.3.1 测定对象的选择	195
8.3.2 可以考虑的滴定形式	195
8.3.3 最佳滴定形式的选择	195
8.3.4 单种氨基酸测定的应用实例	202
8.3.5 CO_2 对控制电位滴定法的影响	202
8.4 控制电位滴定法测定混合氨基酸	203
8.4.1 测定对象的选择	203

8.4.2 最佳滴定形式的选择	203
8.4.3 混合氨基酸测定的应用实例	213
8.4.4 关于最佳滴定形式滴定曲线的进一步讨论	213
8.5 本章小结	221
附录 A 第 4 章中的有关附表	222
附录 B 第 8 章中的有关附图	230
参考文献	238

第 1 章 计算滴定分析法的基本概况

1.1 引言

滴定分析法自 19 世纪中叶形成以来,迄今已有 160 余年的历史^[1]。传统滴定分析法利用指示剂颜色的变化确定滴定终点,随着电位滴定法的发展,也可以用电位的变化确定滴定终点。相对于指示剂滴定法,电位滴定法有如下好处:①减少了人的眼睛对指示剂颜色变化判断的主观误差;②不受指示剂的限制,适用于无合适指示剂的滴定反应;③不受溶液颜色、混浊等的影响,适用于有色、不透明溶液的滴定;④便于滴定的自动化。但电位滴定法与指示剂滴定法一样,也属于传统滴定分析法的范畴,仍然要求滴定曲线在化学计量点附近有明显的突跃,无法用于滴定产物稳定性小的单组分及滴定产物稳定性接近的多组分混合物的测定。以酸的滴定为例,这两种方法通常均要求待测单种酸的 pK_a 小于 7 或混合酸的 ΔpK_a 大于 4。

20 世纪 50 年代,瑞典化学家 Gran 提出了线性滴定法的思想^[2,3],后经 Ingman、Johansson 等工作^[4~18],线性滴定法逐步得到完善,为计算滴定分析法的形成和发展奠定了基础。汪葆浚等率先在我国进行线性滴定法研究^[19~26],并编著了《线性滴定法》^[1]。在线性滴定法的基础上,逐渐形成了单点滴定法^[27~30]、双点滴定法^[31~34]及控制电位滴定法^[35~40]。从理论上而言,计算滴定分析法并不要求滴定曲线在化学计量点附近有明显的突跃,突破了传统滴定分析法的限制,可以用于滴定产物稳定性小的单组分及滴定产物稳定性接近的多组分混合物的测定。

本章介绍了如下内容:①计算滴定分析法的分类(包括控制体积滴定法和控制电位滴定法两个大类);②两类计算滴定分析法的计算模型、测定原理及基本操作;③两类计算滴定分析法的区别和联系;④计算滴定分析法发展的历史及目前的状况;⑤本书所介绍的主要内容。

1.2 计算滴定分析法的分类

根据滴定形式、计算模型、测定原理及滴定剂的性质等特点,可以将计算滴定分析法分为控制滴定剂体积的计算滴定分析法(以下简称控制体积滴定法)和控制溶液电位的计算滴定分析法(以下简称控制电位滴定法)两个大类^[41]。

第一类,即控制体积滴定法,包括线性滴定法、单点滴定法及双点滴定法。这

类计算滴定分析法以热力学平衡为基础,从溶液的若干平衡关系导出包含滴定数据(滴定剂体积和溶液电位)、滴定剂浓度、待测离子浓度及适当常数(如滴定反应的平衡常数)的基本关系式,即控制体积滴定法的计算模型。将多点滴定数据代入该计算模型,用适当的数学方法(如统计、优化等方法)求出待测离子的浓度,即是线性滴定法;将单点滴定数据代入该计算模型,求出待测离子的浓度,即是单点滴定法;将该计算模型作适当的简化和推导,用两点滴定数据求出待测离子的浓度,即是双点滴定法。

第二类,即控制电位滴定法,也被称作恒电位滴定法或校正滴定法。控制电位滴定法还可以分为控制单电位滴定法(以下简称单电位滴定法)和控制多电位滴定法(以下简称多电位滴定法)。这类计算滴定分析法将滴定曲线看作类似于光度波谱的滴定波谱^[42],其基本思想是:滴定曲线上一定电位对应的滴定剂体积与待测物质的含量(浓度或物质的量)有确定的关系,测出滴定至一定电位所加入的滴定剂体积,便可以求出待测物质的含量。

1.3 控制体积滴定法

1.3.1 线性滴定法

1. 计算模型

线性滴定法的计算模型可以从滴定过程中溶液的若干平衡关系导出。以 Ag^+ 滴定 X^- (如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 及 SCN^- 等)的沉淀滴定为例,滴定过程中存在 X^- 和 Ag^+ 的物质的量守恒关系:

$$V_0 c = n_{\text{AgX}} + (V_0 + V)[\text{X}^-] \quad (1-1)$$

和

$$V c_B = n_{\text{AgX}} + (V_0 + V)[\text{Ag}^+] \quad (1-2)$$

式中, n_{AgX} 是 AgX 沉淀的物质的量; V_0 和 V 是 X^- 溶液的初始体积和滴定时加入的 Ag^+ 溶液的体积; c 和 c_B 是 X^- 和 Ag^+ 的分析浓度; $[\text{X}^-]$ 和 $[\text{Ag}^+]$ 是滴定过程中 X^- 和 Ag^+ 的平衡浓度。将式(1-1)减去式(1-2),并结合 AgX 的溶度积常数 K_{sp} 的表达式:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] \quad (1-3)$$

可以得到沉淀线性滴定法的计算模型:

$$V_0 c - V c_B + (V_0 + V)[\text{Ag}^+] - (V_0 + V) \cdot \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]} = 0 \quad (1-4)$$

除了作为沉淀线性滴定法的计算模型,式(1-4)也是其他沉淀控制体积滴定法(如沉淀单点滴定法和沉淀双点滴定法)计算式的基础。

在线性滴定法的计算模型中,通常包含某些常数[如式(1-4)中的 K_{sp}],这些常数的误差会影响测定结果的准确度。为此,在一定条件下,往往可以对计算模型作适当的简化。如对于 K_{sp} 足够小的滴定体系,化学计量点后,加入的 Ag^+ 过量, $K_{sp}/[Ag^+] \ll [Ag^+]$ 成立,可以令式(1-4)中的 $(V_o + V) \cdot K_{sp}/[Ag^+]$ 项为 0。这样就可以得到适用于化学计量点后的沉淀线性滴定法计算模型的简化式:

$$V_o c - V_{CB} + (V_o + V)[Ag^+] = 0 \quad (1-5)$$

按与导出式(1-4)类似的方法,还可以导出酸碱、配位及氧化还原线性滴定法的计算模型(见后续相应章节)。

2. 电极的校正

所谓电极的校正,也称电极的定位,是指工作电池的电动势与电极的响应离子浓度之间的换算。以 Ag^+ 滴定 X^- 为例,用银电极作指示电极,双液接饱和甘汞电极作参比电极组成工作电池,该电池的电动势(或指示电极相对于参比电极的电位) E 与溶液中 Ag^+ 平衡浓度 $[Ag^+]$ 的关系为

$$E = K + S \lg [Ag^+] \quad (1-6)$$

在实验温度和离子强度等一定的条件下, K 和 S 是常数,可以用一系列已知浓度的 Ag^+ 校正定位液测出。这样, $[Ag^+]$ 与 E 的关系可以表示为

$$[Ag^+] = 10^{(E-K)/S} \quad (1-7)$$

将式(1-7)代入式(1-4),可以得到用 E 表示的沉淀线性滴定法的计算模型:

$$V_o c - V_{CB} + (V_o + V) 10^{(E-K)/S} - (V_o + V) \frac{K_{sp}}{10^{(E-K)/S}} = 0 \quad (1-8)$$

3. 测定步骤

以上述沉淀滴定为例,线性滴定法通常采用下述操作步骤:

(1) 电极的校正:配制一系列 Ag^+ 校正定位液,分别测出这些定位液的电位 E ,按式(1-6),用适当的数学方法(如线性最小二乘法)求出 K 和 S 。

(2) 滴定数据的测定:用滴定剂等体积步长滴定,测出 m 组滴定数据 V_j 和 E_j ($j=1, 2, \dots, m$)。

(3) 待求参数的计算:将 m 组滴定数据 V_j 和 E_j 分别代入式(1-8),按式(1-9)可以求出 c :

$$c = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \left[\frac{V_j}{V_o} c_B - \frac{V_o + V_j}{V_o} 10^{(E_j - K)/S} + \frac{V_o + V_j}{V_o} \cdot \frac{K_{sp}}{10^{(E_j - K)/S}} \right] \quad (1-9)$$

4. 线性滴定法可做的其他工作

除了上述介绍的在已知滴定剂浓度(如 c_B)和有关常数(如 K_{sp})的条件下,求

出待测物质的浓度(如 c)之外,从理论上而言,线性滴定法还可以采用下述方法:

方法 1: 在已知滴定剂浓度的条件下,同时求出待测物质的浓度和有关常数^[43,44]。

方法 2: 在已知有关常数的条件下,同时求出滴定剂和待测物质的浓度^[45,46]。

在上述两种方法中,方法 1 是传统的线性滴定法;方法 2 是所谓的“无需标准溶液的线性滴定法”或“同时求出滴定剂和待测物质浓度的线性滴定法”,这种方法是线性滴定法的拓展,在理论上和实际应用中均有一定的意义。因为传统滴定分析法(包括传统线性滴定法)均需事先知道滴定剂(或标准溶液)的准确浓度,这给实际应用带来一定的麻烦。如多数滴定剂需要用基准物质进行标定(用基准物质直接配制的滴定剂除外);对那些性质不稳定的滴定剂,间隔一段时间还需要重新标定;对那些无法用合适的基准物质进行标定的物质,其作为滴定剂的应用更是受到限制。方法 2 突破了传统滴定分析法均需事先知道滴定剂准确浓度的限制,不仅无需事先知道滴定剂的准确浓度,而且还可以在求出待测物质浓度的同时,求出滴定剂的浓度。

此外,利用生成函数测定配合物稳定常数或酸质子化常数,也属于线性滴定法的范畴,具体内容将在第 7 章介绍。

1.3.2 单点滴定法

单点滴定法和双点滴定法的计算式可以从线性滴定法的计算模型导出。以 Ag^+ 滴定 X^- 为例,将式(1-7)代入式(1-5),可以得到适用于化学计量点后的沉淀单点滴定法计算式^[47]:

$$c = \frac{1}{V_0} [V_{\text{CB}} - (V_0 + V)10^{(E-K)/S}] \quad (1-10)$$

化学计量点后,一次滴定加入滴定剂,测出 V 和 E ,按式(1-10)可以求出 c 。

1.3.3 双点滴定法

化学计量点后,在 X^- 溶液中两次滴定加入 Ag^+ 滴定剂,测出 V_1 和 E_1 及 V_2 和 E_2 ,分别代入式(1-10),可得

$$\frac{V_1 c_{\text{B}} - V_0 c}{V_0 + V_1} = 10^{(E_1 - K)/S} \quad (1-11)$$

及

$$\frac{(V_1 + \Delta V) c_{\text{B}} - V_0 c}{V_0 + V_1 + \Delta V} = 10^{(E_1 + \Delta E - K)/S} \quad (1-12)$$

在式(1-12)中, $\Delta V = V_2 - V_1$ 是两次加入滴定剂后滴定剂体积的增量; $\Delta E = E_2 - E_1$ 是两次加入滴定剂后电位的增量。设 $(V_0 + V_1) \gg \Delta V$, 则 $V_0 + V_1 + \Delta V \approx V_0 + V_1$ 。

V_1 。将式(1-12)除式(1-11),可以得到沉淀双点滴定法计算式^[47,48]:

$$c = \frac{c_B}{V_0} \left(V_1 - \frac{\Delta V}{10^{\Delta E/S} - 1} \right) \quad (1-13)$$

化学计量点后,两次滴定加入滴定剂,测出 V_1 和 E_1 及 V_2 和 E_2 ,按式(1-13)可以求出 c 。

用与导出式(1-10)和式(1-13)类似的方法,还可以导出酸碱^[30,49]、配位^[28]及氧化还原^[50]单点滴定法和双点滴定法的计算式。除了上述介绍的单点滴定法和双点滴定法,还有控制电位单点滴定法(即单电位滴定法,见 1.4 节),以及其他形式的单点滴定法^[51~53]、双点滴定法^[54,55]及三点滴定法^[56]等。

1.3.4 控制体积滴定法与其他方法的比较

1. 控制体积滴定法与电位滴定法的比较

首先,控制体积滴定法既不是直接电位法,也不是电位滴定法,而是直接电位法与电位滴定法的综合应用。在测定过程中,该法既要用到直接电位法的实验手段(如电极的校正),也要用到电位滴定法的实验手段(如滴定数据的采集)。其次,控制体积滴定法在滴定形式上与电位滴定法有相似之处,两者均是测定滴定过程中的滴定数据(V 和 E),再设法求出待测物质的含量。但电位滴定法先根据溶液电位的变化确定滴定终点,再根据标准物质与待测物质之间的“等物质的量规则”,求出待测物质的含量。而控制体积滴定法借助于滴定数据及该法的计算模型(或计算式),求出待测物质的含量。最后,与指示剂滴定法一样,电位滴定法要求化学计量点附近溶液的电位有较大的突跃,只能适用于滴定产物稳定性比较大的单组分及滴定产物稳定性差异比较大的多组分混合物的测定。从理论上而言,控制体积滴定法并不要求化学计量点附近溶液的电位有明显的突跃,可以适用于滴定产物稳定性比较小的单组分及滴定产物稳定性比较接近的多组分混合物的测定(对于线性滴定法而言)。

2. 双点滴定法与标准加入法的比较

双点滴定法在形式上类似于标准加入法,但标准加入法加入的是待测离子的标准溶液(或校正溶液),必须用待测离子的选择性电极(如 Cl^- 的测定,加入的是 Cl^- 标准溶液,必须用 Cl^- 选择性电极),对那些不易配制标准溶液或没有合适选择性电极的离子的测定,该法的应用受到一定的限制。双点滴定法采用的是滴定剂标准溶液,可以用待测离子的选择性电极,也可以用滴定剂离子的选择性电极(如 Cl^- 的测定,采用的是 Ag^+ 标准溶液,既可以用 Cl^- 选择性电极,也可以用 Ag^+ 选择性电极)。因此,对于标准溶液和指示电极的选择而言,双点滴定法比标准加入

法具有更大的余地。

3. 各种控制体积滴定法的比较

(1) 单点滴定法、双点滴定法及线性滴定法的本质相同,均属于控制体积滴定法的范畴。无论是从计算模型(或计算式)、测定原理,还是从基本操作考虑,这三种方法都有相同的共性。

(2) 单点滴定法和双点滴定法是在滴定分数 $\alpha=1$ (化学计量点)附近滴定,从理论上保证了这两种方法具有比较高的准确度(见第2章);线性滴定法是在不同 α 的位置滴定,其结果的准确度需借助于统计、优化等数学方法。

(3) 单点滴定法和双点滴定法一般只能适用于单组分的测定;而线性滴定法不但适用于单组分的测定,也适用于多组分的测定。

(4) 单点滴定法和双点滴定法的操作,尤其是计算过程,比线性滴定法方便。

(5) 电位测定的系统误差和偶然误差对单点滴定法、双点滴定法及线性滴定法的影响规律有所不同(见第2章)。

1.4 控制电位滴定法

1.4.1 计算模型

1. 单组分测定的计算模型

仍以 Ag^+ 滴定 X^- 为例,从式(1-4)可得

$$V = \frac{V_o[\text{Ag}^+]}{c_B[\text{Ag}^+] - [\text{Ag}^+]^2 + K_{sp}} \cdot c + \frac{V_o[\text{Ag}^+]^2 - V_o K_{sp}}{c_B[\text{Ag}^+] - [\text{Ag}^+]^2 + K_{sp}} \quad (1-14)$$

令

$$k = \frac{V_o[\text{Ag}^+]}{c_B[\text{Ag}^+] - [\text{Ag}^+]^2 + K_{sp}} \quad (1-15)$$

及

$$k_o = \frac{V_o[\text{Ag}^+]^2 - V_o K_{sp}}{c_B[\text{Ag}^+] - [\text{Ag}^+]^2 + K_{sp}} \quad (1-16)$$

可以得到沉淀控制电位滴定法的计算模型:

$$V = kc + k_o \quad (1-17)$$

在待测溶液初始体积、滴定剂浓度、实验温度、离子强度及电位等一定的条件下, k 和 k_o 是常数。从式(1-17)可知,在电位及其他条件一定的情况下,待测物质的浓度 c 与加入的滴定剂体积 V 有确定的关系,测出滴定至一定电位所用去的滴定剂体积,便可以求出待测物质的浓度。