

线性滴定法

● 汪葆浚 樊行雪 吴婉华 编

● 高等教育出版社

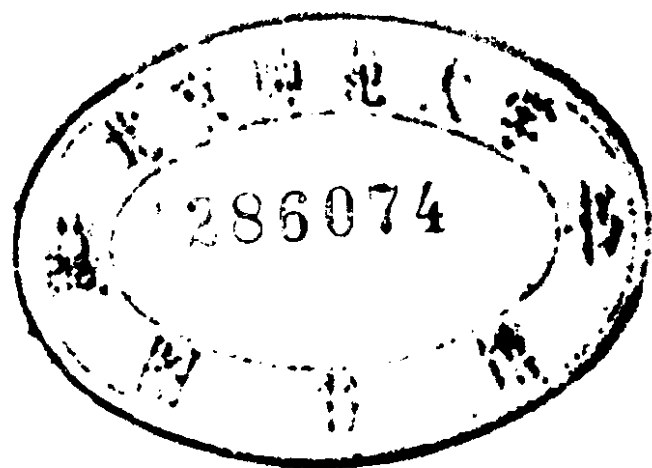


高等学校教学参考书

线性滴定法

汪葆浚 樊行雪 吴婉华 编

5011122/17



高等教育出版社

本书较为系统地介绍了线性滴定法的发展、基本原理, 以及用图解法和计算法确定滴定终点的方法。本书可供高等工业院校化学专业、化工类专业用作为教学参考书, 也可供高等院校其他有关专业师生参考。

本书由高华寿初审, 经高等学校工科化学教材编审委员会分析化学编审小组委托韩葆玄编委复审, 同意作为高等学校教学参考书出版。

高等学校教学参考书

线性滴定法

汪葆浚 樊行雪 吴婉华 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 3,375 字数 76,000

1985年1月第1版 1985年4月第1次印刷

印数 00,001—7,140

书号 13010·01062 定价 0.80元

序 言

线性滴定法是滴定分析法的一个分支。它和传统滴定法的差别在于终点的确定法不同，它不是根据滴定曲线上的突跃来确定终点，而是把电位滴定所得的数据 V (加入滴定剂的体积) 和 E (工作电池电动势) 代入一个 V 的直线函数公式，用作图法或计算法求得终点。

根据突跃来确定滴定终点的方法，其适用范围受到一定的限制。例如在酸碱滴定中，突跃的长短与酸碱的电离常数 K_i 密切相关， K_i 愈小，突跃愈短。一般在滴定 $0.1M$ 酸时，如果酸的 K_i 小于 10^{-7} ，则突跃不明显，不能准确确定终点。而线性滴定法则不受此限制，因此其适用范围可扩大，它可用于 $K_i=10^{-11}$ 的极弱酸的测定。如苯酚，其 K_i 值为 1.12×10^{-10} ，不能用传统的酸碱滴定法直接滴定，一般都用溴酸钾法或非水滴定进行测定，其手续麻烦，溴酸钾法准确度又差。如果用线性法进行分析，则完全有可能在水溶液中直接滴定，而得到准确的结果。在多元酸和混合酸的滴定中，线性法更能显示它的优越性。但由于线性滴定法需要进行较多的计算，过去，它的推广受到一定的限制。七十年代初，计算机开始引进分析化学，线性法才得到广泛传布，成为滴定分析的一个分支。

本书共分七章。前六章以酸碱滴定为示范，介绍了线性法的发展过程、原理、操作步骤、终点的计算方法(其中包括图解法和计算法)。第七章简单介绍其它滴定法。此外，在附录中介绍了在计算中所常用的最小二乘法，以供参考。

我国高等工业学校化工类专业用分析化学教材第二版(1983年)以及与之相配的实验教材中，都已扼要地引进了线性滴定法。

但由于受到篇幅的限制,内容较为简略,不能满足师生在教学中的要求,为此特收集了国内外期刊上有关资料并结合我们的部分科研工作,系统地写成本书,以飨读者。由于作者水平有限,加之从事这方面的研究工作的时间不长,谬误之处在所难免,谨希读者予以指正。

本书在编写过程中,承山东大学汪嘉业和张圣丽同志为本书提供了数学方面的资料并给予不少帮助,本院张济新和张文洁同志也作了不少工作。又蒙成都工学院高华寿教授审核并提出了许多宝贵意见,再经华东纺织工学院韩葆玄教授复审,在此一并致谢。

编 者

一九八三年九月

目 录

一、绪论	1
1-1 线性滴定法的简介	1
1-2 线性滴定法的发展过程	2
1-3 线性滴定法的分类和优点	5
参考文献	7
二、线性滴定法的原理	8
2-1 葛拉恩函数公式	8
2-2 殷格曼函数公式	12
2-3 约汉森函数公式	14
2-4 葛拉恩公式和约汉森公式的对比	15
参考文献	20
三、线性滴定法的运用	21
3-1 能斯特方程式	21
3-2 氢离子浓度的测定	21
3-3 E'_0 滴定	23
3-4 条件稳定常数的测定	25
3-5 实验部分	28
1. 仪器	28
2. 试剂	29
3. 滴定液的加入法	30
4. 滴定数据的数目	30
5. 操作步骤	30
参考文献	31
四、图解法	32
一元酸的测定	32
4-1 计算公式	32
4-2 计算	32
混合酸的测定	36

4-3	混合酸的滴定图形	36
4-4	混合酸计算公式的修正	37
4-5	求混合酸滴定终点的运算步骤	39
4-6	求混合酸滴定终点的另一方法	42
	参考文献	47
五、算法(一)——一元酸及复杂酸的终点的计算		48
5-1	从 E'_0 算得准确 $[H]$ 后计算终点的方法	48
5-2	不先测 E'_0 , 全部通过计算求终点的方法	49
5-3	单纯一元酸的滴定终点的计算	51
	1. 强酸	51
	2. 次强酸	52
	3. 弱酸	53
	4. 极弱酸	53
5-4	复杂酸的滴定终点的计算	54
	1. 两性电解质	54
	2. 二元酸	59
	3. 酸和它的共轭碱的混合物	60
5-5	一元酸的简便算法	61
	参考文献	64
六、算法(二)——混合酸的终点的计算		65
6-1	两种酸的混合物的终点的计算	65
6-2	含有弱碱(弱酸盐)的混合酸的终点的计算	70
	参考文献	72
七、其它滴定		73
7-1	络合滴定	73
7-2	沉淀滴定	78
7-3	氧化还原滴定	85
	1. 碘法	86
	2. 亚铁盐的滴定	87
	参考文献	89
附录: 数学基础		90

一、绪 论

1-1 线性滴定法的简介

自从十九世纪中叶盖·吕萨克 (Gay-Lussac) 把酸碱容量滴定法引进分析化学, 迄今已有一百四十余年。在此期间, 由于容量滴定法简单易行, 速度快, 准确度高, 以及重现性好, 它进展很快, 在很多测定中, 用它来代替了烦琐的重量分析法。此后随着仪器分析的发展, 容量分析中滴定终点的确定方法有了改进, 原先靠指示剂的变色确定终点的方法, 有些已逐步被物理化学方法所替代, 即根据化学反应来建立测定方法, 而用电化学或光化学等物理方法确定滴定终点。这样大大减少了人的主观因素, 既有利于有色溶液的滴定和微量物质的分析, 又便于自动化的推行, 因此, 在容量分析中, 用电位滴定法确定终点, 或用光电比色法确定终点, 成为一种流行的新方法。

用传统的电位滴定法确定终点, 与指示剂法一样, 都是以滴定曲线为依据的, 利用曲线在等当点附近的突跃来确定终点。电位滴定法与指示剂法相比, 虽具有上述一些优点, 但它并无多大的改变。譬如, 在滴定过程中标准溶液的加入方式方面, 在指示剂法中, 在滴定接近终点时要逐滴加入滴定剂; 电位滴定法中, 虽然不需要逐滴加入, 但也得把每次加入量缩小, 以免错过终点。在适用范围上, 两种方法都受到一定限制, 电离常数 K_1 小于 10^{-7} 的 (或 $cK_1 < 10^{-8}$) 一元弱酸, 终点不明显, 或误差较大, 无法进行滴定; 对二元酸或混合酸, 如果其 $pK_2 - pK_1 < 4$, 就显不出两个突跃, 也影响测定。

二十世纪五十年代,瑞典化学家葛拉恩(Gran)^[1]提出了一种函数法。该法是以电位滴定手段,以电位滴定所得一组 $V \sim \text{pH}$ 值数据(V 为加入的滴定液体积),代入一 V 的函数公式,换算成一组 $V \sim f(V)$ 数据,然后把算得的各对数据,在坐标纸上,以 V 为横坐标,相应的 $f(V)$ 值为纵坐标,作图,就得到一直线,直线与 V 轴相交之点即为终点。这种用函数法来确定终点的方法就是线性滴定法。由于所得的为一条直线,因此,在滴定过程中可不管终点在哪里,一律用等量分步加入法进行滴定。这样就可减少滴定液的滴加次数,一般每测定一个样品,滴定液加 5~6 次就已足够。等量分步加入法的另一个好处就是便于操作自动化。

但是葛拉恩的函数公式尚不完善,在有些样品的滴定中,得到的往往不是一条真正的直线,而是略带弯曲的线,这时往往误差较大。后经不少化学家的努力,修正了葛拉恩的函数公式,才得目前通用的函数公式。

用线性法进行酸碱滴定,其应用范围大为扩大。一元酸的适应范围可扩大到电离常数为 10^{-11} 的酸;对于混合酸,甚至 $\text{p}K_2 - \text{p}K_1 \geq 0.2$ 时也能分别测定。

1-2 线性滴定法的发展过程

历来电位滴定的终点都是从 $E \sim V$ 或 $\text{pH} \sim V$ 曲线上求算,曲线的突跃即斜率最大部分,就是滴定终点的位置。遇到极弱酸的滴定,虽用强碱作滴定剂,但曲线的突跃也极短或成一斜线,很难寻出准确的滴定终点。为此,不少科学家提出了各种确定终点的方法^[2],有图解的,也有计算的,其中在电位滴定中应用较为普遍的方法,就是画 $\Delta E / \Delta V$ 或 $\Delta \text{pH} / \Delta V$ 对 V 的曲线,即所谓一次微商法。该曲线形成一个等腰三角形,三角形的顶点,即曲线的极大,就是滴定终点,见图 1-1。但是电荷不同的两种离子进行滴定时,

如以 CrO_4^{2-} 滴定 Ag^+ 时(见图 1-1, 用 0.1020N K_2CrO_4 标准溶液滴定 10.00ml 0.0999N AgNO_3 稀释至 50ml 时的滴定曲线), 三角形的顶点偏离准确的等当点, 使滴定结果产生误差^[3]。

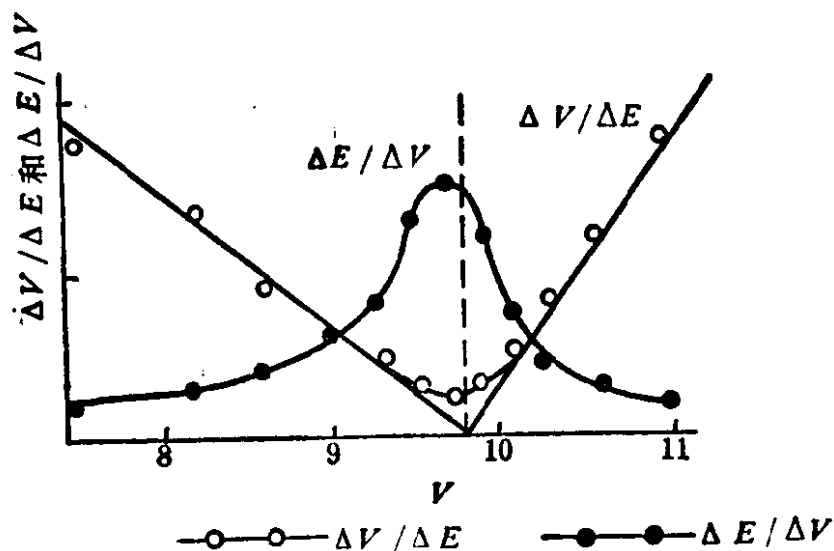


图 1-1 以 CrO_4^{2-} 滴定 Ag^+ 的 $\Delta V/\Delta E$ 和 $\Delta E/\Delta V$ 曲线

如果把 $\Delta E/\Delta V$ 的分子与分母颠倒, 而以 $\Delta V/\Delta E$ 或以 $\Delta V/\Delta \text{pH}$ 对 V 作图, 则得到两条直线, 如图 1-1 所示, 两条直线相交于底边的一点, 此点即终点。这两条直线, 一条是终点前的滴定直线, 另一条是终点后的滴定直线。用直线的交点找终点, 不论在准确度方面或者方便性方面都远胜于用滴定曲线的突跃来找终点, 尤其是对那些突跃不明显和电荷不相同的两种离子的滴定, 直线法的优越性更为明显。这可从图 1-1 中看出。曲线的终点偏离直线的终点约 1% , 而根据这里实验所用被滴物的浓度和体积算出的结果, 直线的终点是正确的, 因而曲线的终点其误差达 1% 。

葛拉恩把直线法用于沉淀滴定、络合滴定, 以及氧化还原滴定, 都取得了一定的效果。

1951 年沙仑森(sørensen)^[4] 指出, 如果以 pH 值的反对数作为滴定液体积 V 的函数, 即 $f(V) = 10^{\text{pH}}$, 作图, 可得到与上述同样的直线图。沙仑森提出的方法较葛拉恩最初提出的方法前进了一

步,更适合于复杂酸的滴定(对复杂一些酸的滴定,用葛拉恩第一法画出的线略带弯曲)。后来,葛拉恩吸取了沙仑森的创见,修改了沙仑森方法中的不足(没有考虑到在滴定过程中体积改变这一因素),导出他自己的函数方程式,此即目前流行的所谓葛拉恩第二法或称葛拉恩函数方程式。他还把此方法应用于弱酸的滴定,以及除酸碱滴定外其它类的滴定,都取得了一些成果,这样,就使直线法又前进了一步,直线法发展到当时的地步还是存在一定的局限性,例如较弱酸($K_1 < 10^{-7}$)的滴定,得到的线往往略带弯曲,酸愈弱,弯曲愈甚,因此,较弱酸的测定仍不能用滴定来解决。

至1966年,殷格曼(Ingman)^[5]发表了一篇论文,题目是“图解法测定滴定终点”,其中在葛拉恩函数公式的基础上导出了另一个函数公式。该公式考虑的问题较全面,因此,适应性也广一些。它适用于弱酸的范围可从 K_1 为 10^{-7} 扩大到 10^{-11} ,而直线还是很理想,非但对极弱酸可以滴定,即使对盐类也可直接滴定。他在这

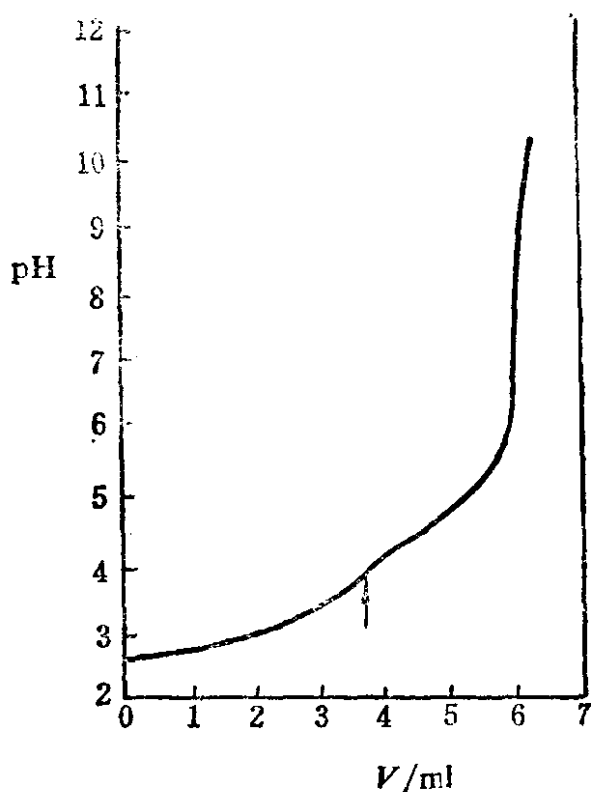


图 1-2 有 50 ml 溶液,内含氯乙酸 $0.72 \times 10^{-2} M$ 和乙酸 $0.50 \times 10^{-2} M$ ($\Delta \lg K_{HA}^H = \lg K_{HA I} - \lg K_{HA II} = 1.9$), 用 $0.100 M NaOH$ 滴定。按计算,氯乙酸应耗 $3.60 ml$ 碱溶液,但图上并不明显。

篇文章中报导了以NaOH溶液直接滴定 NH_4NO_3 溶液的例子。另外，他还把该公式用于混合酸的滴定。他曾滴定过氯乙酸和乙酸的混合酸。氯乙酸的 $\text{p}K_1=2.8$ ，而乙酸的 $\text{p}K_1=4.7$ ，相差仅1.9。在传统电位滴定中，在曲线上是分不出两个突跃的，见图1-2。但用殷格曼的作图法，可很好地把氯乙酸和乙酸的含量分别测出。

由于这种方法在加标准滴定液时可用等量分步加入法，便于操作自动化，所以在1970年约汉森(A. Johansson)^[6]提出了一篇自动滴定的文章，题为“等量分步加入滴定液的自动滴定法”。在他文章内也导出了一个函数公式，他的公式基本上和殷格曼公式相同，推导的依据一样，只是表现形式有异。他用这种方法滴定过强酸、弱酸和混合酸，都得到满意的结果。他用自己设计的自动分析仪^[7]分析200个酸碱滴定的样品，只用了7小时，平均每小时可滴定30个样品，这是传统方法所做不到的。

七十年代，由于电子计算机引入分析化学领域，约汉森等瑞典化学家开始用电子计算机直接计算滴定结果，并逐年发表文章，从而使直线法趋向于“三化”，即应用范围扩大化，操作手续自动化，计算技术电子化，使容量分析向前迈进了一大步。

1-3 线性滴定法的分类和优点

线性滴定法一般可分为两大类：一类是图解法；另一类是算法。

图解法是先把电位滴定过程中所测得的电位值 E 或pH值(换算成氢离子浓度 $[\text{H}^+]$ 值)，然后把各组的 V (滴定液体积)对 $[\text{H}^+]$ 的数据代入函数公式，算出一系列 V 对 $f(V)$ 的数值。以 V 为横坐标， $f(V)$ 为纵坐标，将各组数据标绘在坐标图上，再把各点连成一直线，直线延伸而与横轴相交之点，即为该滴定的终点。而算法是将上述实验所得的 E 或pH值同加入滴定剂的体积 V 代

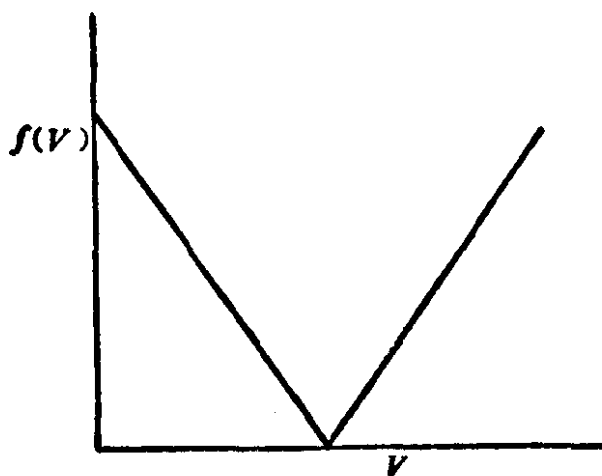


图 1-3 直线滴定法图形

入一数学模式直接进行计算,从中求出滴定终点,同时也可得出一些条件常数。计算过程中要运用一些数学处理的方法,因而算法要借助于电子计算机作为运算工具。图解法比算法在计算手续上较麻烦,并且误差较大,约为百分之一。图解法用于半微量定量分析,1%的误差是符合要求的。正因为准确度只能在1%,所以对仪器的要求也不高,一般 ZD-2 型电位滴定仪或 pHS-2 型 pH 计配以电磁搅拌器都可作为滴定仪使用。

图解法用一计算器就能进行运算,因为计算尚简单。其简单的原因,在于所用常数值都不需十分严格,因为它们在作图中一般都只影响直线的斜率,而不影响直线所指的终点位置。而算法则不然,它对各常数值和 H^+ 离子浓度等,要求都高,略有差错,就会影响计算结果。而这里的常数需用条件常数,即在这次滴定中溶液中的实际常数,它们都不是书本上所能查得到的,必须临时测定。对测定数据的要求较高,对测定所用仪器的要求也就较高,同时计算也比较繁复,一般都需用电子计算机才能负担这样繁重的任务。

线性滴定法具有很多优点,兹分述如下:

(1) 操作简单: 在滴定过程中,标准溶液可用等量分步的方法加入。如果用一定量自动加液管加滴定液,则操作简单,便于自

动化。

(2) 测定速度快: 因为线性滴定法加液次数少, 一般 5~10 次就足够。对于反应速度慢的滴定, 线性法测定速度快的优点, 尤为明显。

(3) 测定准确度高: 在传统滴定方法中滴定愈接近终点, 溶液愈稀, 加入滴定液的数量愈少, 在较弱酸的滴定中, 往往使终点指示不明显, 造成不可避免的误差。而在直线法中滴定液是分步加入等容量的, 而且不以终点附近作为重点, 因此, 准确度较高。对于大量强酸和少量弱酸混合液的滴定, 如 95% HCl 和 5% HAc 的混合液, 在 $\text{pH}\sim V$ 曲线图上, 只显示出一次突跃, 即只能测定酸的总浓度而不能分别测定各个含量, 而用直线法可较准确地分别测出它们各个含量。

(4) 滴定范围广: 用常规方法以强碱滴定弱酸时, 酸的强度不能太低, 如果 $\text{p}K_1$ 大于 7, 终点即不明显。直线法则不然, 酸的 $\text{p}K_1$ 值即使大于 10 至 11, 还是可以滴定的。至于混合酸, 如果 $\text{p}K_2 - \text{p}K_1$ 小于 4, 用常规方法进行滴定时即显示不出两个突跃, 而用直线法时, $\text{p}K_2 - \text{p}K_1$ 即使小到 0.2, 还能分辨出两个突跃。

总之, 线性滴定法较常规滴定法优越得多, 大有发展前途。

参 考 文 献

1. G. Gran, *Analyst*, **77**, 661 (1952).
2. W. Böttger, *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, Teil III, Leipzig 591—649 (1943).
3. G. Gran, *Acta. Chem. Scand.*, **4**, 559 (1950).
4. P. Sørensen, *Kem. Maanedst.*, **32** 73 (1951).
5. F. Ingman & E. Still, *Talanta*, **13**, 1431 (1966).
6. A. Johansson, *Analyst*, **95**, 535—540 (1970).
7. A. Johansson & L. Pehrsson, *Analyst*, **95**, 652 (1970).
8. 汪葆浚, 吴婉华, 樊行雪, 华东化工学院学报, No. 2, 91—100 (1980).

二、线性滴定法的原理

2-1 葛拉恩函数公式

强碱滴定一元强酸

设有 V_0 ml 一元强酸，它的当量浓度为 c_A ，用强碱标准溶液进行滴定，强碱的当量浓度为 c_B 。在加入 V ml 强碱滴定液之后，溶液中 H^+ 离子浓度 c_{H^+} 为：

$$c_{H^+} = c_A \frac{V_0}{V_0 + V} - c_B \frac{V}{V_0 + V} \quad (2-1)$$

滴定到达等当点时

$$c_A V_0 = c_B V_e \quad (2-2)$$

这里 V_e 为到达等当点时耗去碱液的毫升数。

把式(2-2)代入式(2-1)得

$$c_{H^+} = c_B \frac{V_e - V}{V_0 + V} \quad (2-3)$$

$\therefore -\text{pH}$ 是 H^+ 离子活度 a_{H^+} 的对数

$$\therefore -\text{pH} \text{ 的反对数} = 10^{-\text{pH}} = a_{H^+} = \gamma_+ c_{H^+} \quad (2-4)$$

式中 γ_+ 是 H^+ 离子的活度系数。

合并式(2-3)和式(2-4)得

$$10^{-\text{pH}} = \gamma_+ \frac{c_B}{V_0 + V} (V_e - V) \quad (2-5)$$

$$(V_0 + V) 10^{-\text{pH}} = \gamma_+ \cdot c_B (V_e - V) \quad (2-6)$$

因为 γ_+ 在滴定过程中保持离子强度恒定时可看作是不变的， c_B 为定值，故可用 10^K 表示 $1/\gamma_+ c_B$ ，则

$$(V_0 + V) 10^{K_1} \textcircled{1} \cdot 10^{-\text{pH}}$$

$$= (V_0 + V) 10^{K_1 - \text{pH}} = K_2 (V_e - V) \quad (2-7)$$

过等当点, 溶液中变为碱过量:

$$c_{\text{OH}^-} = c_B \frac{V}{V_0 + V} - c_A \frac{V_0}{V_0 + V} \quad (2-8)$$

$$= \frac{c_B}{V_0 + V} (V - V_e) \quad (2-8a)$$

而 $c_{\text{H}^+} = K_w / c_{\text{OH}^-} \quad (2-9)$

合并式(2-4), 式(2-8a)和式(2-9)得

$$\text{pH 的反对数} = \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = \frac{c_B}{\gamma_+ \cdot K_w (V_0 + V)} (V - V_e) \quad (2-10)$$

$$(V_0 + V) 10^{\text{pH} - K_3} = K_4 (V - V_e) \quad (2-11)$$

上面的推导中, 体积的修正是葛拉恩针对沙仑森方法的不足而加进的。根据沙仑森的公式画出的坐标图, 其中线形稍微弯曲, 根据葛拉恩修正公式画出的图, 线形较直, 见图 2-1。

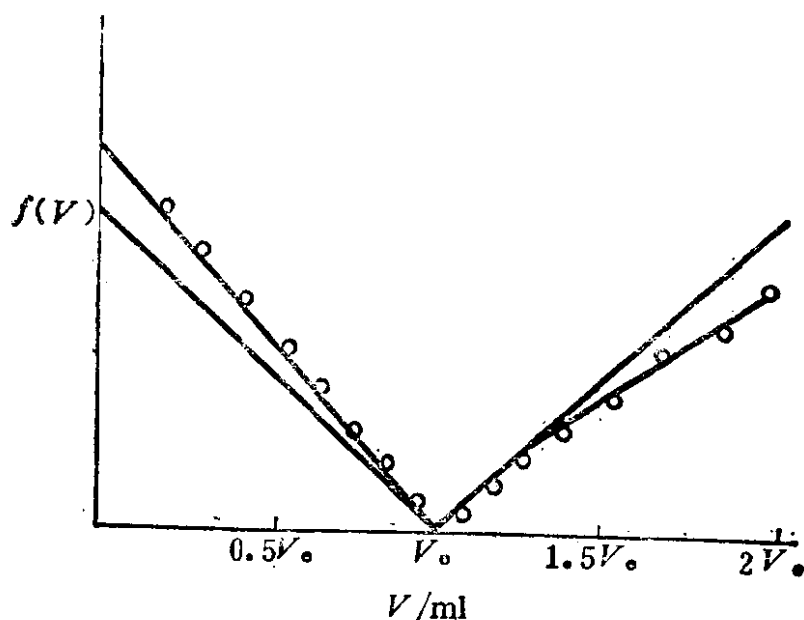


图 2-1 用 0.1N NaOH 滴定 40 ml 0.025N HCl

○-○ 根据沙仑森所画曲线

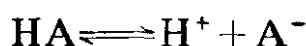
— 根据葛拉恩所画直线

① 各式中 K_1, K_2, K_3 及 K_4 均为任意常数。

强碱滴定一元弱酸

这里所讲的弱酸是指一般弱酸,如乙酸等,并不包括极弱酸。

设有 V_0 ml 弱酸 HA, 它的浓度为 c_A , 现用浓度为 c_B 的强碱滴定之。弱酸的电离平衡为:



$$a_{\text{H}^+} = K_a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \quad (2-12)$$

$$c_{\text{HA}} = c_A \frac{V_0}{V_0 + V} - c_B \frac{V}{V_0 + V} = \frac{c_B}{V_0 + V} (V_e - V) \quad (2-13)$$

$$c_{\text{A}^-} = c_B \frac{V}{V_0 + V} \quad (2-14)$$

式中 c_{HA} 是酸的平衡浓度, c_{A^-} 为酸根离子的平衡浓度。合并上面三式,得:

$$a_{\text{H}^+} = K_a \frac{V_e - V}{V} \quad (2-15)$$

如果 a_{H^+} 用反对数表示,则

$$10^{-\text{pH}} = \frac{K_a}{V} (V_e - V) \quad (2-16)$$

把上式改写成与式(2-7)相似的形式,得

$$V \cdot 10^{K_a - \text{pH}} = K_a (V_e - V) \quad (2-17)$$

终点后因溶液中存在的是过量的碱,所以可用式(2-11)计算。

对一元酸,包括强酸和弱酸两种酸的混合酸,葛拉恩函数公式可归纳如表 2-1 所示。

公式中的各 K 值可采用任意数值。从经验得知,在一定范围内, K 值的大小仅与直线的斜率有关,而并不影响终点。为此,在强碱滴定强酸时, K 值可当作零或选用其它值,只要便于作图即可。对弱酸滴定公式中的 K 值,可用该酸的电离常数的对数值。

葛拉恩函数法用在不太弱的弱酸,如乙酸($K_i = 1.8 \times 10^{-5}$)的