

滴定分析的终点误差随待测物浓度及反应平衡常数单调变化之商榷

岳宣峰^{1*} 张茹梅¹ 马佳睿¹ 谢遵园¹ 章书怡¹ 肖雨晴¹ 王怡华² 张延妮^{2*}

(¹ 陕西省生命分析化学重点实验室 陕西师范大学化学化工学院 西安 710062; ² 药用资源与天然
药物化学教育部重点实验室 陕西师范大学生命科学学院 西安 710062)

摘要 为了获得滴定分析的终点误差随待测物浓度、反应平衡常数这两个因素变化的准确规律,推导了有别于林邦终点误差公式的终点误差计算式,根据该式可以判断每个因素对计算结果的影响,结合在配位滴定分析和酸碱滴定分析中的具体应用,结果发现,这两个因素大小的变化不一定会导致终点误差绝对值的单调变化。

关键词 终点误差 反应平衡常数 浓度 配位滴定 酸碱滴定

Questioning on Monotonous Varying of Absolute Value of End-Point Error with Reaction Equilibrium Constant and Concentration of the Analyte in Titrations

Yue Xuanfeng^{1*}, Zhang Rumei¹, Ma Jiarui¹, Xie Zunyuan¹, Zhang Shuyi¹,
Xiao Yuqing¹, Wang Yihua², Zhang Yanni^{2*}

(¹ Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Chemical Engineering of Shaanxi Normal University, Xi'an, 710062; ² Key Laboratory of the Ministry of Education for Medicinal Resources and Natural Pharmaceutical Chemistry, School of Life Science of Shaanxi, Normal University, Xi'an, 710062)

Abstract In order to acquire the accurate regulation as to how end-point error varying with two factors i. e. equilibrium constant of titration reaction and concentration of analyte, an other-than-Ringbom-formula end-point error formula is derived, where the effect of each factor on end-point error can be concluded. The applications of the new formula in both complexometric and acid-base titration demonstrate that the varying of either factor does not necessarily bring about monotonous varying of absolute value of the end-point error.

Keywords End-point error, Reaction equilibrium constant, Concentration, Complexometric titration, Acid-base titration

滴定分析是《化学分析》课程的主要内容,它不但能为很多仪器分析方法提供可靠的对照方法,而且在一些工业领域中依然有着重要的应用。比起仪器分析,滴定分析常具有准确度较高的优点,影响滴定分析准确度的因素有多种,比如实验量器的准确度、指示剂的用量^[1]、滴定终点偏离化学计量点的程度^[2,3]等,目前国内外《化学分

析》教材中关注较多的误差还是由实际终点偏离化学计量点所带来的误差,这一误差被称为终点误差^[4],Ringbom A 推导了配位滴定分析中用于计算终点误差的公式,即著名的林邦终点误差公式^[5],该公式不但大大简化了配位滴定终点误差的计算过程,而且结合指示剂的目视限制^[6]得到了诸如“单一金属离子被 EDTA 直接准确滴定的

* 联系人,岳宣峰 E-mail: xfyue@snnu.edu.cn;张延妮 E-mail: ynzhang@snnu.edu.cn

陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2022JZ-54)、陕西师范大学教学改革研究项目(22JG22,23JG33)和陕西师范大学大学生创新创业训练项目(202210718003x,202310718131)资助

2022-10-11 收稿,2022-12-17 接受

判据”等重要推论,有关这部分的知识已成为《化学分析》教材的重要内容之一^[2,3]。上世纪末国内的一些分析化学工作者也先后对林邦终点误差公式进行改造,将其应用拓展到酸碱滴定^[7-9]、氧化还原滴定^[10-14]及沉淀滴定^[15]分析方法中,以图¹为四大滴定分析方法终点误差的计算探索统一的表达式;然而,林邦终点误差公式并不是终点误差的唯一计算公式,基于终点误差的最初定义^[4],学者们也推导出了有别于林邦终点误差公式的其它计算公式^[17-24]。在有关终点误差计算的以上各种计算公式中^[5,7-24],都存在着两个变量,一个是用于滴定分析的化学反应的平衡常数,另外一个为待测物的浓度,它们在很大程度上决定计算结果(即终点误差)的大小,从而对实验设计意义重大。然而,有关这两个因素如何影响计算结果的报道却很少,教材^[2,3]和仅见的文献^[16]一致认为:对于配位滴定的终点误差,滴定反应的平衡常数 K'_{MY} 越大,终点误差越小;被测离子在化学计量点时的分析浓度 C_M 越大,终点误差越小(按照文献^[25],这里的“终点误差”应该是终点误差的绝对值 $|E_t|$)。对于这样一个重要的结论,却难以找到合理的来源,那么,这个结论是否有合理的逻辑呢?这个结论是否正确呢?

基于滴定分析终点误差的定义,本文拟探索计算该终点误差的恰当表达式,使其中影响计算结果即 $|E_t|$ 的因素(滴定反应的平衡常数 K' 及待测物的浓度 C)具有独立的自由度,进一步得到这两个因素影响 $|E_t|$ 的准确、全面规律。

1 问题的发现—待滴定金属离子浓度的增大并不总是使终点误差 $|E_t|$ 减小

在武汉大学编写的最新版《化学分析》教材^[2]的配位滴定分析章节中,有这样一道例题(第 196 页例题 12)“在 $pH = 12.00$ 的氨性缓冲液中,以 EBT 为指示剂,用 0.02mol/L EDTA 溶液滴定 0.02mol/L Ca^{2+} 溶液,计算终点误差 E_t ”,计算思路与过程如下:

$$E_t = \frac{10^{\Delta pCa} - 10^{-\Delta pCa}}{\sqrt{K'_{CaY} \cdot C_{Ca^{2+}}^{sp}}} \times 100\%$$
$$= \frac{10^{[pCa'_{ep} - pCa'_{sp}]} - 10^{-[pCa'_{ep} - pCa'_{sp}]}}{\sqrt{K'_{CaY} \cdot C_{Ca^{2+}}^{sp}}} \times 100\%$$

$$= \frac{10^{\left[3.8 - \frac{1}{2}(\lg K'_{CaY} + pC_{Ca^{2+}}^{sp})\right]} - 10^{-\left[3.8 - \frac{1}{2}(\lg K'_{CaY} + pC_{Ca^{2+}}^{sp})\right]}}{\sqrt{K'_{CaY} \cdot C_{Ca^{2+}}^{sp}}} \times 100\%$$
$$= \frac{10^{\left[-6.44 - 0.5pC_{Ca^{2+}}^{sp}\right]} - 10^{\left[-3.80 + 0.5pC_{Ca^{2+}}^{sp}\right]}}{\sqrt{C_{Ca^{2+}}^{sp}}} \times 100\%$$
$$(K'_{CaY} = 10^{10.24}) \tag{1}$$

将 Ca^{2+} 在化学计量点的浓度 $C_{Ca^{2+}}^{sp} = 0.01$ 代入式(1),即得 $E_t = -1.5\%$ 。

基于以上例题的解决方法,可以考察配位滴定分析中待测物浓度(同滴定剂 EDTA 浓度)对终点误差即 E_t 的影响。将一系列不同的 $C_{Ca^{2+}}^{sp}$ 代入式(1),对应地得到一系列 E_t ;进一步将获得的 E_t 对 $C_{Ca^{2+}}^{sp}$ 作图,见图 1。

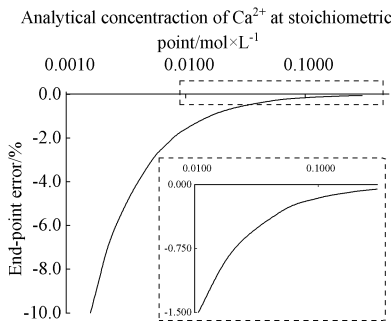


图 1 EDTA 滴定 Ca^{2+} 时,终点误差 E_t 随 $C_{Ca^{2+}}^{sp}$ 的变化

x 轴为待测 Ca^{2+} 在化学计量点的分析浓度,单位为 mol/L ;
 y 轴为该滴定分析的终点误差,单位为 $\%$ 。内插图为局部放大图

Fig. 1 Variation of end point error with $C_{Ca^{2+}}^{sp}$ in complexometric titration of EDTA to Ca^{2+}

Horizontal axis is $C_{Ca^{2+}}^{sp}$ measured by mol/L , vertical axis is end point error measured by $\%$, and inset is a magnified view of the chosen part of the figure.

图 1 表明, $|E_t|$ 随着待测金属离子浓度(待测金属浓度 $= 2C_{Ca^{2+}}^{sp}$)的增大而不断减小,这个变化规律和教材^[2,3]中的结论吻合。

再来看该章节^[2]的另一道例题(第 197 页例题 13),题目如下“在 $pH = 10.00$ 的氨性缓冲液中,以铬黑 T 作指示剂,用 0.02mol/L EDTA 溶液滴定 0.020mol/L Zn^{2+} 溶液,终点时游离氨的浓度为 0.20mol/L ,计算终点误差”,采用与以上例题同样的方法,最后得

$$E_t = \frac{10^{\left(-3.86 - 0.5pC_{Zn^{2+}}^{sp}\right)} - 10^{\left(-5.52 + 0.5pC_{Zn^{2+}}^{sp}\right)}}{\sqrt{C_{Zn^{2+}}^{sp}}} \times 100 \tag{2}$$

将 $C_{Zn^{2+}}^{sp}=0.01$ 代入式 (2), 得到 $E_t=-0.02\%$ 。

同理, 改变式 (2) 中 $C_{Zn^{2+}}^{sp}$ 的大小, 获得一系列相对应的 E_t , 然后将 E_t 对 $C_{Zn^{2+}}^{sp}$ 作图, 就获得 E_t 随被滴定 Zn^{2+} 在化学计量点的分析浓度的变化趋势图, 见图 2。

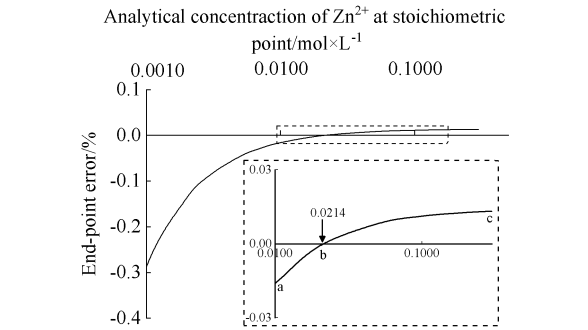


图 2 EDTA 滴定 Zn^{2+} 时, 终点误差 E_t 随 $C_{Zn^{2+}}^{sp}$ 的变化

x 轴为待测 Zn^{2+} 在化学计量点的分析浓度, 单位为 mol/L;
y 轴为该滴定分析的终点误差, 单位为 %。内插图为局部放大图

Fig. 2 Variation of end point error with $C_{Zn^{2+}}^{sp}$ in complexometric titration of EDTA to Zn^{2+}

Horizontal axis is $C_{Zn^{2+}}^{sp}$ measured by mol/L, vertical axis is end point error measured by %, and inset is a magnified view of the chosen part of the figure.

图 2 显示, 当待测金属离子 Zn^{2+} 浓度在 $0.000\sim0.0214$ mol/L 之间逐渐增大时, $|E_t|$ 逐渐减小, 而当该浓度在 $0.0214\sim0.300$ mol/L 的范围内逐渐增大时, $|E_t|$ 却是逐渐增大的, 而这一变化规律就和现有教材^[2,3]中的结论不符了。那么教材中的结论是否有误呢?

2 基于林邦终点误差公式讨论“终点误差随各影响因素单调变化”的合理性

2.1 “在配位滴定分析中, 待测物 C_M 越大, 终点误差越小”合理性的探讨

对于配位滴定分析方法的终点误差, 林邦^[5]的计算通式为

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{K'_{CaY} \cdot C_M^{sp}}} \tag{3}$$

如果仅根据式 (3) 的数学关系式, 容易想当然地得出“当分子中的 ΔpM 不变时, $|E_t|$ 会随着 K'_{MY} 的增大而减小, E_t 也会随着 C_M^{sp} 的增大而减小”的结论。然而, 林邦终点误差公式不仅仅是个数学计算式, 它还对应着一定的化学反应。以

上结论的前提“ ΔpM 固定不变”意味着“ $pM'_{ep} - \frac{1}{2}(\lg K'_{MY} + C_M^{sp})$ 固定不变”, 而对于一个确定的滴定反应体系, $\lg K'_{MY}$ 和 pM'_{ep} 都是确定值, 这意味着 C_M^{sp} 固定不变, 那么此时式 (3) 将获得确定值, 从而, 在配位滴定分析中, 当待滴定的金属离子和滴定指示剂种类确定时, 当 ΔpM 确定时, C_M^{sp} 就会被确定, $|E_t|$ 也就会被确定。由此可见, 按照林邦终点误差公式, 教材^[2,3]中, “在配位滴定分析中, 待测物 C_M 越大, 误差越小”这一结论是站不住脚的, 至少是一种笼统的表述。

2.2 “在配位滴定分析中, 滴定反应的平衡常数 K'_{MY} 越大, 终点误差越小”合理性的探讨

按照林邦终点误差公式即式 (3) 可以得到式 (4)

$$E_t = \frac{10 \left[pM'_{ep} - \frac{1}{2}(\lg K'_{MY} + pC_M^{sp}) \right] - 10^{- \left[pM'_{ep} - \frac{1}{2}(\lg K'_{MY} + pC_M^{sp}) \right]}}{\sqrt{K'_{MY} \cdot C_M^{sp}}} \times 100 \tag{4}$$

对于式 (4), 分子和分母中都有变量 K'_{MY} , 当 ΔpM 固定时, 意味着 $\left[pM'_{ep} - \frac{1}{2}(\lg K'_{MY} + pC_M^{sp}) \right]$ 为固定值, 这样一来, 作为变量, 分母上的 K'_{MY} 和 C_M^{sp} 的自由度就会减少, 从而无法给出计算结果 (即 $|E_t|$) 随 K'_{MY} 变化的直观规律。

以上讨论表明, 教材^[2,3]中总结的终点误差随有关因素的变化规律值得商榷。

3 在配位滴定分析中, 终点误差随待测物浓度、滴定反应平衡常数变化的规律

3.1 在配位滴定分析中, 终点误差与待测物浓度、滴定反应平衡常数的准确关联

林邦终点误差公式虽然在计算终点误差 E_t 时较为方便, 还可以对 E_t 随待测物浓度、滴定反应平衡常数等因素变化的趋势做初步判断, 然而由于林邦终点误差公式是终点误差计算结果的一个近似式, 在准确计算时有缺陷^[21,23]; 另外, 当以任一上述两个因素为变量时, 无法对林邦终点误差公式的单调性做出判断, 从而无法判断终点误差随某个因素的变化规律。针对以上两点缺憾, 基于终点误差的定义^[4], 推导 EDTA 配位滴定分

析中终点误差的合适表达式如下

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{C_M^{ep}} = \frac{\frac{C_M^{ep}}{K'_{MY} \cdot [M']_{ep}} - [M']_{ep}}{C_M^{ep}} \\ &= \frac{1}{K'_{MY} \cdot [M']_{ep}} - \frac{[M']_{ep}}{C_M^{ep}} \\ &= \begin{cases} \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{K'_{MY} \cdot C_M^{sp}}} \quad (\text{近似处理: } [MY']_{ep} \approx [MY']_{sp}) \\ \text{按照指示剂原理}^{[2,3]}, \text{对 EBT 型指示剂} \\ \frac{K'_{MIn}}{K'_{MY}} - \frac{1}{K'_{MIn} \cdot C_M^{sp}} \quad [M']_{ep} = K'_{MIn}^{-1} \end{cases} \quad (5) \end{aligned}$$

通过以上推导最后形成了不同的终点误差表达式,如果采用近似计算,则 E_t 的表达式就是人们熟知的林邦终点误差公式;而如果不做任何近似并且用 K'_{MIn}^{-1} 代替 $[M']_{ep}$,则 E_t 以式(5)的形式出现,该式被认为更准确更有利于扩展^[16,18,22]。本研究发现,比起林邦终点误差公式,式(5)不但可以为终点误差 E_t 与待测物浓度、滴定反应平衡常数之间提供更准确的关联关系,更为重要的是,在式(5)中两个与待测物相关的变量 C_M^{ep} 和滴定反应平衡常数 K'_{MY} 都以一次单项式存在,从而满足了判断 $|E_t|$ 对任何一个变量是否具有单调性的要求,在以下 3.2 节中采用式(5)进行讨论。

3.2 配位滴定分析的终点误差随两个影响因素变化的规律

3.2.1 配位滴定分析的终点误差随待测物浓度变化的规律

式(5)中有三个变量 K'_{MIn} 、 K'_{MY} 、 C_M^{ep} , 对于一个具体的配位滴定分析,如果待测金属离子 M 和指示剂 In 是确定的,变量只有一个即 C_M^{ep} , 根据式(5)可以详细讨论其变化对 E_t 的影响,

$$\begin{aligned} &\text{当 } \frac{K'_{MIn}}{K'_{MY}} - \frac{1}{K'_{MIn} \cdot C_M^{ep}} \leq 0, \text{ 即 } C_M^{ep} \leq \frac{K'_{MY}}{K'_{MIn}^2} \text{ 时,} \\ &|E_t| \text{ 随 } C_M^{ep} \text{ 的增大而减少 (如图 2 中的 a} \rightarrow \text{b 段);} \\ &\text{当 } \frac{K'_{MIn}}{K'_{MY}} - \frac{1}{K'_{MIn} \cdot C_M^{ep}} \geq 0, \text{ 即 } C_M^{ep} \geq \frac{K'_{MY}}{K'_{MIn}^2} \text{ 时,} \\ &|E_t| \text{ 随 } C_M^{ep} \text{ 的增大而增大 (如图 2 中的 b} \rightarrow \text{c 段);} \\ &\text{当 } \frac{K'_{MIn}}{K'_{MY}} - \frac{1}{K'_{MIn} \cdot C_M^{ep}} = 0, \text{ 此时 } C_M^{ep} = \frac{K'_{MY}}{K'^2_{MIn}} \text{ 时} \\ &(\text{如图 2 中的 b 点}), |E_t| = 0。 \end{aligned}$$

从以上计算可以看出,在配位滴定分析方法中,对于一个待测金属离子 M 和指示剂种类都已确定的滴定体系, $|E_t|$ 一般并不会随变量 C_M^{ep} ($C_M^{ep} \approx C_M^{sp}$) 的变化而单调变化;被测金属离子浓度的变化如何影响 $|E_t|$ 取决于该浓度所处的范围,而且常常存在这样一个浓度,在该浓度下, $pM'_{sp} = pM'_{ep}$, 此时终点误差最小, $|E_t| = 0$ 。在以上图 2 中,当 $C_{Zn^{2+}}^{sp} = \frac{K'_{ZnY}}{K'^2_{ZnIn}} = 0.0214 \text{ mol/L}$ (图 2 曲线中的 b 点)时,这样一个浓度处于 EDTA 配位滴定化学计量点处待测物分析浓度的可能范围 (0.001 ~ 0.2 mol/L), 此时, $|E_t| = 0$; 当 $C_{Zn^{2+}}^{ep} \leq 0.0214 \text{ mol/L}$ 时, $|E_t|$ 随 $C_{Zn^{2+}}^{ep}$ 的增大而减小; 当 $C_{Zn^{2+}}^{ep} \geq 0.0214 \text{ mol/L}$ 时, $|E_t|$ 随 $C_{Zn^{2+}}^{ep}$ 的增大而增大。而在图 1 中,如果存在 $C_{Ca^{2+}}^{ep} = \frac{K'_{CaY}}{K'^2_{Ca-EBT}} \approx 1.0 \text{ mol/L}$ 这样一个浓度,此时 $|E_t| = 0$, 然而这个浓度远高于 EDTA 配位滴定化学计量点处待测物分析浓度的可能范围 (0.001 ~ 0.2 mol/L), 因此,对于图 1 对应的测定 Ca^{2+} 的滴定体系,实际的 $C_{Ca^{2+}}^{ep}$ 小于 $\frac{K'_{CaY}}{K'^2_{Ca-EBT}}$, 从而图 1 上 $|E_t|$ 随 $C_{Ca^{2+}}^{ep}$ 的增大而减小,看起来 $|E_t|$ 只随 $C_{Ca^{2+}}^{ep}$ 在单调变化。

3.2.2 配位滴定分析的终点误差随反应平衡常数 K'_{MY} 变化的规律

在配位滴定分析中,即使 C_M^{ep} 保持固定值不变,当待测金属离子 M 有变时,式(5)存在两个变量,即 K'_{MY} 和 K'_{MIn} , 由此, $|E_t|$ 随 K'_{MY} 变化的情况变得复杂,根本不能得到“滴定反应的平衡常数 K'_{MY} 越大,终点误差越小^[2,3]”这样一个简单的单调变化的规律。

4 在强碱对弱酸的滴定分析中,终点误差随待测弱酸浓度及解离常数变化的规律

如前所述,终点误差的林邦终点误差公式已经被扩展到了酸碱滴定分析中^[2,3,7-9], 将其应用于一元强碱滴定一元弱酸时,终点误差的计算 (文献[2]第 152 页), 得到“待滴定弱酸的解离常数 K_a 越大,终点误差越小;待滴定弱酸在化学计量点时的分析浓度 C_{HA} 越大,终点误差越小 (按照文献[25], 这里的“终点误差”应该是终点误差的绝对值 $|E_t|$)”的结论。与配位滴定中的情况

类似,教材中给出了一元强碱滴定一元弱酸时 $|E_t|$ 随两个影响因素单调变化的结论,这个结论是否也存在同样的漏洞呢?针对此,从终点误差的定义^[4]出发推导其在酸碱滴定分析方法中的计算式如下

$$E_t = \frac{C_{\text{NaOH}}^{\text{ep}} - C_{\text{HA}}^{\text{ep}}}{C_{\text{HA}}^{\text{ep}}} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{HA}]_{\text{ep}}}{C_{\text{M}}^{\text{ep}}}$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}} \right) \left(\text{近似:} [\text{A}^-]_{\text{ep}} \approx [\text{A}^-]_{\text{sp}}, \right. \\ & \left. \sqrt{\frac{K_a}{K_w}} \cdot C_{\text{HA}}^{\text{sp}} \right. \\ & \left. C_{\text{NaOH}}^{\text{ep}} - C_{\text{HA}}^{\text{ep}} \approx [\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{HA}]_{\text{ep}} \right) \quad (6) \\ & \frac{K_w - K_{\text{HIn}}^2}{C_{\text{HA}}^{\text{sp}} \cdot K_{\text{HIn}}} - \frac{K_{\text{HIn}}}{K_a + K_{\text{HIn}}} \quad (\text{按照指示剂原理}^{[2,3]}, \\ & [\text{H}^+]_{\text{ep}} = K_{\text{HIn}}) \quad (7) \end{aligned} \right.$$

由于式(6)是近似结果,而式(7)是准确结果,而且式(7)中两个与待测弱酸相关的变量 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}}$ 和 K_a 都以一次单项式存在,满足了判断 $|E_t|$ 对任何一个变量是否具有单调性的要求,在以下 4.1 和 4.2 中采用式(7)进行分析。

4.1 强碱-弱酸滴定分析的终点误差随待测弱酸 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}}$ 变化的规律

当式(7) ≥ 0 ,即 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}} \leq \frac{(K_a + K_{\text{HIn}})(K_w - K_{\text{HIn}}^2)}{K_{\text{HIn}}^2}$

时, $E_t \geq 0$, $|E_t|$ 随 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}}$ 的增大而减少;

当式(7) ≤ 0 ,即 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}} \geq \frac{(K_a + K_{\text{HIn}})(K_w - K_{\text{HIn}}^2)}{K_{\text{HIn}}^2}$

时, $E_t \leq 0$, $|E_t|$ 随 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}}$ 的增大而增大;

当式(7) $= 0$,即 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}} = \frac{(K_a + K_{\text{HIn}})(K_w - K_{\text{HIn}}^2)}{K_{\text{HIn}}^2}$

$\left(\approx \frac{K_a K_w}{K_{\text{HIn}}^2} \right)$ 时, $E_t = |E_t| = 0$ 。

教材^[2]第 152 页第 27 题为“用 0.1mol/L 的 NaOH 滴定等浓度的 HAc,以酚酞为指示剂($\text{p}K_{\text{HIn}} = 9.1$),计算终点误差”,运用(式)7 可以获得该终点误差,如保持该滴定体系的待滴定弱酸、滴定剂及指示剂种类不变,而只不断改变待滴定弱酸的浓度,采用(式)7 可以得到一些列对应的终点误差 E_t ,然后将 E_t 对 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}}$ 做图,就可以考察 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}}$ 的变化对 E_t 的影响,见图 3。

综上,不论是从理论公式,还是从对具体滴定体系的计算,都可以看出,在一元强碱滴定一元弱酸的分析方法中,对于待测弱酸、滴定剂和指示剂

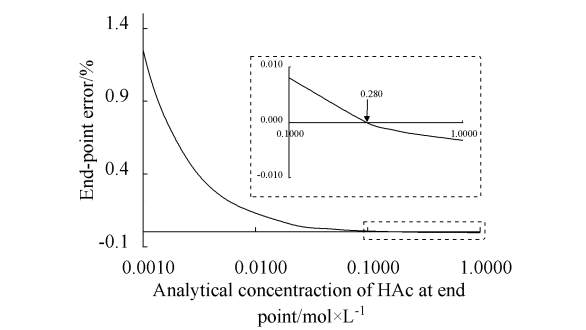


图 3 NaOH 溶液滴定等浓度的 HAc 溶液时,终点误差随 $C_{\text{HAc}}^{\text{ep}}$ 的变化

x 轴为待测 HAc 在化学计量点的分析浓度,单位为 mol/L;
 y 轴为该滴定分析的终点误差,单位为%。内插图为局部放大图

Fig. 3 Variation of end point error with $C_{\text{HAc}}^{\text{ep}}$ in acid-base titration of NaOH to HAc

Horizontal axis is $C_{\text{HAc}}^{\text{ep}}$ measured by mol/L, vertical axis is end point error measured by %, and inset is a magnified view of the chosen part of the figure.

种类都已确定的滴定体系, $|E_t|$ 并不随 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}}$ 的变化单调变化,被测弱酸浓度的变化如何影响 $|E_t|$ 取决于该浓度所处的范围,而且常常存在这样一个浓度,在该浓度下, $\text{pH}_{\text{sp}} = \text{pH}_{\text{ep}}$,此时终点误差最小, $|E_t| = 0$ 。在图 3 中,当 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}} = \frac{(K_a + K_{\text{HIn}})(K_w - K_{\text{HIn}}^2)}{K_{\text{HIn}}^2} = 0.28\text{mol/L}$ 时,这样一个浓度属于化学计量点处弱酸 HAc 分析浓度的常见范围(0.001 ~ 1.0 mol/L),此时, $|E_t| = 0$;当 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}} \leq 0.28\text{mol/L}$ 时, $|E_t|$ 随 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}}$ 的增大而减小;当 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}} \geq 0.28\text{mol/L}$ 时, $|E_t|$ 随 $C_{\text{HA}}^{\text{ep}}$ 的增大而增大。

4.2 强碱-弱酸滴定分析的终点误差随待测弱酸 K_a 变化的规律

一元强碱水溶液对一元弱酸水溶液滴定的反应平衡常数为 $K_t = \frac{K_a}{K_w}$, 所以, K_a 与 K_t 的变化对 $|E_t|$ 的影响趋势将相同。

当式(7) ≥ 0 ,即 $K_a \geq \frac{K_{\text{HIn}}^3 + K_{\text{HIn}}^2 C_{\text{HA}}^{\text{ep}} - K_w K_{\text{HIn}}}{K_w - K_{\text{HIn}}^2}$

时, $E_t \geq 0$, $|E_t|$ 随 K_a 的增大而增大;

当式(7) ≤ 0 ,即 $K_a \leq \frac{K_{\text{HIn}}^3 + K_{\text{HIn}}^2 C_{\text{HA}}^{\text{ep}} - K_w K_{\text{HIn}}}{K_w - K_{\text{HIn}}^2}$

时, $E_t \leq 0$, $|E_t|$ 随 K_a 的增大而减少;

当式(7) $= 0$,即 $K_a = \frac{K_{\text{HIn}}^3 + K_{\text{HIn}}^2 C_{\text{HA}}^{\text{ep}} - K_w K_{\text{HIn}}}{K_w - K_{\text{HIn}}^2}$

$\left(\approx \frac{K_{\text{HIn}}^2 C_{\text{HA}}^{\text{ep}}}{K_{\text{w}}}\right)$ 时, $E_t = |E_t| = 0$ 。

如果保持以上例题(教材^[2]第 152 页第 27 题)中的滴定剂种类及其浓度、指示剂条件不变,仅改变待滴定一元弱酸的种类(从而改变 K_{a}),可得到在这个具体滴定条件下 E_t 随 $\text{p}K_{\text{a}}$ 变化的趋势图(图 4)。

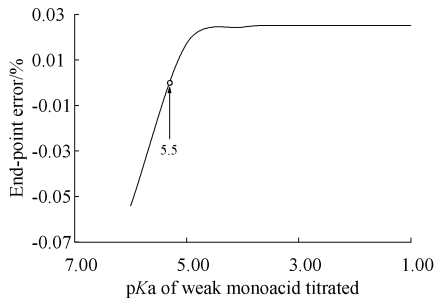


图 4 NaOH 溶液滴定等浓度一元弱酸溶液时,终点误差随弱酸 $\text{p}K_{\text{a}}$ 的变化
 x 轴为待滴定一元弱酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$, y 轴为该滴定分析的终点误差(单位为%)

Fig. 4 Variation of end point error with $\text{p}K_{\text{a}}$ in acid-base titration of NaOH to weak monoacid
Horizontal axis is $\text{p}K_{\text{a}}$ of the weak monoacid to be titrated, vertical axis is end point error measured by %

综上,不论是从理论推导,还是从具体的滴定体系的计算,都可以看出,在一元强碱滴定弱酸的分析方法中,对于滴定剂、滴定剂浓度和指示剂相关条件都已确定的体系, $|E_t|$ 并不会随变量 K_{a} (或 $\text{p}K_{\text{a}}$) 的变化而单调变化,被滴定一元如弱酸 K_{a} 的变化如何影响 $|E_t|$ 取决于 K_{a} 所处的范围。

当某一元弱酸的 $K_{\text{a}} = \frac{K_{\text{HIn}}^3 + K_{\text{HIn}}^2 C_{\text{HA}}^{\text{ep}} - K_{\text{w}} K_{\text{HIn}}}{K_{\text{w}} - K_{\text{HIn}}^2}$ 时,其 $\text{pH}_{\text{sp}} = \text{pH}_{\text{ep}}$, 此时终点误差最小, $|E_t| = 0$; 当 K_{a} 大于该特殊值, $|E_t|$ 随 K_{a} 的增大而增大,反之减小。

在图 4 中,当 $K_{\text{a}} = \frac{K_{\text{HIn}}^3 + K_{\text{HIn}}^2 C_{\text{HA}}^{\text{ep}} - K_{\text{w}} K_{\text{HIn}}}{K_{\text{w}} - K_{\text{HIn}}^2} = 10^{-5.5} \text{ mol/L}$, $|E_t| = 0$; 当 $K_{\text{a}} \geq 10^{-5.5} \text{ mol/L}$ 时, $|E_t|$ 随 K_{a} 的增大而增大; 当 $K_{\text{a}} \leq 10^{-5.5} \text{ mol/L}$ 时, $|E_t|$ 随 K_{a} 的增大而减小。

5 结论

高校《化学分析》教材^[2,3]滴定分析理论中“终点误差随待测物浓度、滴定反应平衡常数的

增大而减小”的结论并不准确,其依据可能是基于林邦误差公式的纯数学推理,而忽视了其背后的化学反应原理。本研究推导的终点误差计算式有别于林邦终点误差公式,其优点是影响计算结果的两个因素(即待测物浓度和滴定反应平衡常数)以一次单项式的变量形式呈现,基于此,本研究发现,在配位滴定分析、一元强碱对一元弱酸的滴定分析中,终点误差 $|E_t|$ 并不会随待测物浓度、滴定反应平衡常数大小的变化而单调变化,其详细规律见正文,这一结论也有望适用于氧化还原滴定分析和沉淀滴定分析的终点误差。

参 考 文 献

[1] 孟凡昌, 赵藻藩. 分析化学, 1987, 15(1): 36~40.
[2] 武汉大学. 分析化学(上册). 第 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2016.
[3] 华中师范大学等. 分析化学(上册). 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2011.
[4] Inczédy J. Analytical applications of complex equilibria. John Wiley, 1976.
[5] Ringbom A. Complexation in Analytical Chemistry. A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions. New York: Interscience, 1963, 142 (3600): 1648~1649.
[6] Benedetti-Pichler A. A. Essentials of quantitative analysis. New York: The Ronald Press Company, 1956.
[7] Wänninen E. Talanta, 1980, 27(1): 29~32.
[8] 陈凤. 化学教育, 1982(06): 13~17.
[9] 彭崇慧. 酸碱平衡的处理. 北京: 北京大学出版社, 1982.
[10] Brinkman U A T. Anal. Chim. Acta, 1969, 45(3): 411~417.
[11] 赵藻藩, 王洪英. 化学教育, 1981(6): 8~15.
[12] 孟凡昌, 秦永超. 分析化学, 1985, 13(12): 899~903.
[13] 陶德祥, 王毓芳. 化学通报, 1988, 51(11): 50~51.
[14] 魏永巨, 李克安. 大学化学, 1995, 10(3): 17~20.
[15] 陶德祥. 化学通报, 1990(10): 54~55.
[16] 王孝谔. 烟台师院学报, 1986, 2(1): 30~34.
[17] 雷良萍. 大学化学, 1988, 3(1): 55~57.
[18] 张树成, 祝正明. 分析试验室, 1989, 8(6): 19~21.
[19] 佟玲, 田应朝, 尹家元. 大学化学, 1990, 5(5): 31~36.
[20] de Levie R. Anal. Chem., 1996, 68(4): 585~590.
[21] 邵利民. 化学通报, 2012, 75(10): 952~956.
[22] 乔成立. 大学化学, 2017, 32(2): 74~78.
[23] 苏铁军. 化学教育, 2020, 41(6): 17~21.
[24] 苏铁军. 化学教育, 2021, 42(4): 50~55.
[25] 岳宜峰, 樊鑫, 秦丹, 等. 大学化学, 2021, 36(9): 226~232.