

滴定分析终点误差的通用高效计算策略

邵利民

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘要 终点误差是滴定分析的核心内容之一,现行教材中众多导出公式致使终点误差的计算过于复杂。本文提出了一种通用高效的计算策略,统一了酸碱滴定、配位滴定以及氧化-还原滴定的终点误差计算;此外,还将准确滴定判别统一到终点误差的计算中。各种实例显示,这种策略不要求记忆任何导出公式即可完成计算,而且运算强度低。公式的统一性以及运算的便捷性极大地简化了终点误差的计算,在教学中能够显著减轻学生的记忆和运算负担,提升学习兴趣,从而能够将学习重点放在滴定体系的分析和处理上。本研究作为当前形势下分析化学教学改革的一个尝试,对传统课程内容进行优化,去冗存精,使其简明凝练,重点突出,定量分析的主旨更加明晰。

关键词 定量化学分析 滴定 终点误差

A Universal and Efficient Strategy to Calculate the Titration Error

Shao Limin

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The titration error plays a key role in quantitative chemical analysis. The computation of titration error in most current textbooks is so complicated that the titration error becomes an overwhelming obstacle to the study. Based on the concept of titration error, a universal strategy was proposed in this paper. With this strategy, the titration errors of the acid-base titration, the EDTA titration and the redox titration can be computed in the same way. The computation is not only highly efficient, but also free of any derived formulae. This strategy can also be employed to determine the feasibility of an accurate titration. This determination in traditional textbooks is carried out with several conditions that put the burden of memorization on students. The presented strategy shows several advantages over the classical formula-oriented solution, including straightforwardness, high efficiency and memorization-free. These advantages not only relieve the students from the severe burden of memorizing many formulae in the traditional textbook, but also provide the lecturers with more class hours for the in-depth knowledge on the quantitative chemical analysis. This research is a part of a project designed to reform the curriculum of analytical chemistry.

Keywords Quantitative Chemical Analysis, Titration, Titration Error

滴定分析是分析化学的经典内容,也是高等化学教育的基础课程。滴定分析的核心部分之一是终点误差,其概念和计算对于滴定方法的理论分析以及实验设计都有重要指导作用。从课程学习的角度来看,终点误差反映了滴定结束时滴定剂、被测物、干扰物以及指示剂之间的定量关系,这些综合性知识非常有助于学生深入理解滴定分析。当前课程体系中,终点误差的计算却是一个相当大的难点,因而严重削弱了终点误差在滴定分析中的重要作用。

终点误差在概念上明确而且直观,即由于指示剂或者实验者目测原因而导致的分析误差;终点误差的定义式因此也很简单(见本文的第二部分)。现行的分析化学教材中,终点误差的计算策略是使用导

邵利民 男,39岁,博士,副教授,从事化学计量学研究和分析化学教学。E-mail: lshao@ustc.edu.cn

2010年安徽省高等学校省级教学质量与教学改革工程项目资助

2011-11-09 收稿,2012-07-09 接受

出公式。导出公式在某些情况下确实可以简化计算步骤。但是,不同类型滴定体系的终点误差的计算公式并不相同,有的公式(比如多元酸的滴定)异常复杂,而且还是经过数次简化才得到的,因此对实际工作的指导作用要小一些^[1]。自然地,人们期望发展一个通用公式来计算终点误差。

在终点误差通用计算公式的研究中,绝大多数以林邦误差公式为模版。林邦公式在配位滴定的终点误差计算中非常成功。其中原因是,EDTA 和金属离子之间滴定反应的定量关系比较简单(反应比例为 1:1)而且一步完成(即滴定主反应中只存在一个配位平衡),因此一个公式即可实现各种配位滴定的终点误差的计算。这种唯一性使得林邦公式的计算效率很高。一些研究者期望在酸碱滴定和氧化-还原滴定的终点误差计算中,也采用和林邦公式相类似的形式,以期统一。这些研究取得了有意义的成果^[2,3],并且被一些教材采用^[4]。但是,在酸碱滴定或氧化-还原滴定中,滴定主反应可能涉及多个平衡(如多元酸、混合酸的滴定),而且滴定剂和被测物的反应比例关系随着具体滴定反应的不同而变化。因此,即使是同一类型的滴定(酸碱滴定或者氧化-还原滴定),也需要数个相应的林邦公式来计算不同滴定反应的终点误差^[1,4]。这种情况下,终点误差计算的效率并没有因为采用林邦公式形式而得到提高。所以,有的教材使用其他公式计算酸碱滴定或者氧化-还原滴定的终点误差^[5]。

容易发现,当前终点误差计算策略中最突出的问题是简单明确的概念和复杂多样的计算公式之间的矛盾。将终点误差的计算公式进行统一,这种思路无疑是正确的。然而,这种统一却没有必要采用林邦误差公式的形式;诸多计算实例表明,形式上的统一没有显著地提高不同类型滴定体系的终点误差的计算效率。现行分析化学教材中,终点误差的计算变成了一个非常复杂的问题,而且针对不同的滴定体系,无论采用林邦公式与否,都会衍生出相当数量的计算公式。对于学生来说,求解终点误差问题几乎变成了计算公式的机械套用。不难发现,终点误差计算的过度复杂并不源于终点误差概念或原理上的艰深,而是出自采用导出公式这种策略。

从终点误差的基本性质入手,本文提出了通用的终点误差体积定义式,在这一层次上将不同滴定体系的终点误差实现了统一。和现行教材中终点误差的浓度定义式不同,体积定义式具备良好的可计算性,不需要借助任何导出公式即可完成计算。此外,这种计算策略不仅可以计算常规的、指示剂所导致的终点误差,还能够计算由于实验者目测终点不确定性而导致的误差。后者即是现行教材中“准确滴定判别”方面的内容(通过数个判别式来实现)。因此,本文提出的计算策略将常规的终点误差和准确滴定判别也统一起来。各种实例表明,采用了这种策略的终点误差计算,不仅运算强度低而且求解过程中富含化学平衡信息。无论是终点误差的教授还是学习,通过这种策略都可以有效地减轻记忆和运算负担,而将重点放在化学平衡体系的分析和处理。

1 终点误差的计算通式

现行教材中关于终点误差的一般性描述是“终点时滴定剂过量或者不足的量除以被测物的量”^[1,5]。据此,可以得到终点误差的定义式如下

$$E_t = \frac{nc_T^{\text{ep}} - mc_A^{\text{ep}}}{mc_A^{\text{ep}}} \times 100\%$$

式中, c_T^{ep} 和 c_A^{ep} 分别表示滴定剂和被测物在滴定终点时的分析浓度; m 和 n 分别为滴定剂和被测物在滴定反应方程式中的系数。在配位滴定分析中,EDTA 和金属离子之间按照 1:1 的关系进行反应,因此,式中的 m 和 n 均为 1,上式就变成了林邦终点误差理论中终点误差的定义式^[6]。我们称上式为终点误差的浓度定义式。但是, c_T^{ep} 和 c_A^{ep} 并不容易计算,因此现行教材中的策略是由此推导出各种计算公式,而不是通过浓度定义式直接计算。

为了统一终点误差的计算,本文从终点误差的基本性质入手,提出了终点误差的体积定义式如下

$$E_t = \frac{V_{\text{ep}} - V_{\text{sp}}}{V_{\text{sp}}} \times 100\%$$

式中, V_{ep} 和 V_{sp} 分别表示终点和化学计量点时加入滴定剂溶液的体积。容易证明,体积定义式和浓度定义式完全等价。但是,与浓度定义式不同,无论滴定剂和被测物在滴定反应方程式中的系数如何变化,

体积定义式的形式保持不变。此外,体积定义式与滴定实验直接相关。从实验角度看,滴定终点与化学计量点不一致,从而使加入滴定剂溶液的体积不等于理想值,由此导致的相对误差就是上述体积定义式。终点误差体积定义式不仅直观明确,而且具有良好的计算实用性;在计算效率上并不逊色于现行教材中的各种导出公式,包括林邦误差公式。具体而言,无论是何种滴定体系,理想值 V_{sp} 比较容易获得,因此通过体积定义式求解终点误差的关键就在于 V_{ep} 的计算。事实上 V_{ep} 是比较容易得到的,因为 V_{ep} 的含义是“向被测物溶液滴加滴定剂,直到平衡体系的某一性质(氢离子浓度、电对电位等)使指示剂产生人眼可察觉的颜色变化”,这样可以反向计算出 V_{ep} 。下面就三种滴定体系进行具体说明。

对于酸碱滴定,滴定终点是由酸碱指示剂确定的平衡体系的氢离子浓度 $[H^+]_{ep}$,所以 V_{ep} 的含义是“向被测物溶液滴加滴定剂,直到平衡体系中的氢离子浓度等于 $[H^+]_{ep}$ ”。 V_{ep} 可以通过酸碱平衡常数、物料平衡和电荷平衡计算得到^[7]。对于配位滴定,滴定终点是金属指示剂确定的平衡体系的金属离子表观浓度 $[M']_{ep}$,所以 V_{ep} 的含义是“向被测物溶液滴加滴定剂,直到平衡体系中金属离子的表观浓度等于 $[M']_{ep}$ ”。 V_{ep} 可以通过条件稳定常数结合物料平衡关系计算得到。对于氧化-还原滴定,滴定终点是指示剂确定的平衡体系的电位 E_{ep} ,所以 V_{ep} 的含义是“向被测物溶液滴加滴定剂,直到平衡体系的电位等于 E_{ep} ”。 V_{ep} 可以通过 Nernst 方程结合滴定反应的定量关系计算得到。可以看出,终点误差的计算可以转化为终点时平衡体系中某离子浓度有关的计算。求得 V_{ep} 后即可通过体积定义式算出终点误差。在实际应用中,为了简化计算,可令 $R = V_{ep}/V_{sp}$,这样计算过程中能够减少一个变量。计算得到 R 后,通过公式 $E_t = (R - 1) \times 100\%$ 即可得到终点误差。

导致滴定终点与化学计量点不一致的原因有二,分别为指示剂以及目测终点不确定性。前者容易理解。后者指目测法确定滴定终点时,例如在酸碱滴定中,会导致 ΔpH 有 0.2 个单位的不确定性,也就是说,即使指示剂不引入误差,目测法判断终点也无法保证 $[H^+]_{ep} = [H^+]_{sp}$,偏离至少是 $[H^+]_{ep} = 10^{\pm 0.2} [H^+]_{sp}$ 。“能否准确滴定”就是判断这种情况下的终点误差是否超出允许值。但是现行教材中的关于终点误差的导出公式过多而且形式复杂,所以只能给出多个判别式(如一元弱酸的准确滴定判别式是 $K_a c^{sp} \geq 10^{-8}$;多元酸分步准确滴定的判别式是 $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^6$;配位滴定的判别式是 $K'_{MY} c^{sp} \geq 10^6$),一般没有深入解释。采用本文提出的终点误差体积定义式,“准确滴定判别”可以统一在终点误差的计算中,概念明确,思路清晰,不必记忆各种判别式,也没有增加运算负担。这些优点会从以下实例中体现出来。

2 关于指示剂终点误差的部分实例

以下解题过程中提供了一些中间计算值,以便验证;为了减小舍入误差,这些中间计算值以双精度形式给出。在处理配位滴定的终点误差时,以 $[M']$ 表示金属离子 M 的表观浓度;为了简便,在解题过程中省略了金属离子、EDTA 离子以及配离子的电荷。

例 1. 以总碱度为 0.1000 mol/L 的 NaOH(有 2% 生成了 Na_2CO_3) 溶液滴定同浓度的 HCl 溶液。终点时, $[H^+]_{ep} = 1.000 \times 10^{-7}$, 计算终点误差。(对于 H_2CO_3 , $K_{a1} = 4.17 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.62 \times 10^{-11}$)

解 分别用 V_{sp} 和 V_{ep} 表示化学计量点和滴定终点时加入 NaOH 溶液的体积,并令 $R = V_{ep}/V_{sp}$ 。根据反应物浓度和反应定量关系,易知被测物溶液的体积等于 V_{sp} 。终点时体系的物料平衡和电荷平衡分别如下:

$$[Na^+]_{ep} = 0.1000V_{ep}/(V_{sp} + V_{ep}) = 0.1000R/(1 + R)$$

$$[Cl^-]_{ep} = 0.1000V_{sp}/(V_{sp} + V_{ep}) = 0.1000/(1 + R)$$

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-]_{ep} + [CO_3^{2-}]_{ep} = (0.1000V_{ep} \times 2\%/2)/(V_{sp} + V_{ep}) = 0.001000R/(1 + R)$$

$$[Na^+]_{ep} + [H^+]_{ep} = [HCO_3^-]_{ep} + 2[CO_3^{2-}]_{ep} + [Cl^-]_{ep} + [OH^-]_{ep}$$

将各物料平衡等式代入电荷平衡式,整理后得到

$$0.1000R = \frac{K_{a1} [H^+]_{ep} + 2K_{a1}K_{a2}}{[H^+]_{ep}^2 + K_{a1} [H^+]_{ep} + K_{a1}K_{a2}} 0.001000R + 0.1000$$

将 $[H^+]_{ep} = 1.000 \times 10^{-7}$ 代入上式, 解出 $R = 1.008136351630898$ 。所以终点误差 $E_t = (R - 1) \times 100\% = 0.81\%$ 。

例 2. 在 $pH = 10.00$ 的氨性溶液中, 以铬黑 T 为指示剂, 用 0.020 mol/L 的 EDTA 溶液滴定同浓度的 Zn^{2+} 溶液; 终点时游离 NH_3 的浓度为 0.20 mol/L , 计算终点误差。

($pZn_1 |_{\text{铬黑T, pH}=10.00} = 12.2, K_{ZnY} = 3.16 \times 10^{16}, \alpha_{Y(H)} |_{pH=10.00} = 2.82, Zn-NH_3$ 配离子: $\beta_1 = 2.34 \times 10^2, \beta_2 = 6.46 \times 10^4, \beta_3 = 2.04 \times 10^7, \beta_4 = 2.88 \times 10^9$)

解 分别用 V_{sp} 和 V_{ep} 表示化学计量点和滴定终点时加入 EDTA 溶液的体积, 并令 $R = V_{ep}/V_{sp}$ 。根据反应物浓度和反应定量关系, 易知被测物 Zn^{2+} 溶液的体积等于 V_{sp} 。终点时体系的物料平衡关系如下:

$$[ZnY]_{ep} + [Zn']_{ep} = 0.020V_{sp}/(V_{sp} + V_{ep}) = 0.020/(1 + R)$$

$$[ZnY]_{ep} + [Y']_{ep} = 0.020V_{ep}/(V_{sp} + V_{ep}) = 0.020R/(1 + R)$$

将 ZnY 条件稳定常数的表达式代入上二式, 并且消去 $[Y']$, 整理后得到

$$R = (0.020 - [Zn']_{ep}) / \left(\frac{0.020 [Zn']_{ep} K'_{ZnY}}{[Zn']_{ep} K'_{ZnY} + 1} + [Zn']_{ep} \right)$$

在指示剂变色点时, $[Zn']_{ep} = 10^{-pZn} \cdot \alpha_{Zn}$ 。将 $[Zn']_{ep}$ 和 K'_{ZnY} 的数值代入上式, 解出 R 的双精度数值为 0.99983961123368 。所以终点误差 $E_t = (R - 1) \times 100\% = -0.016\%$ 。

例 3. 以 0.02000 mol/L 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液滴定浓度为 0.1200 mol/L 的 Fe^{2+} 溶液, 终点电位为 0.84 V , 计算终点误差。(电对 $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ 和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的条件电位分别为 1.00 V 和 0.68 V)

解 分别用 V_{sp} 和 V_{ep} 表示化学计量点和滴定终点时加入 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的体积, 并令 $R = V_{ep}/V_{sp}$ 。根据反应物浓度和反应定量关系, 易知被测物 Fe^{2+} 溶液的体积等于 V_{sp} 。滴定终点时的 Nernst 方程为:

$$E_{ep} = E_1' + \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]_{ep}}{[Cr^{3+}]_{ep}^2}$$

$$E_{ep} = E_2' + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]_{ep}}{[Fe^{2+}]_{ep}}$$

容易算出: $[Cr_2O_7^{2-}]_{ep}/[Cr^{3+}]_{ep}^2 = 5.36 \times 10^{-17}$, $[Fe^{3+}]_{ep}/[Fe^{2+}]_{ep} = 515$ 。终点时体系中 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 均是常量组分, 因此可以认为体系中 $[Cr_2O_7^{2-}]_{ep}$ 远小于 $[Fe^{2+}]_{ep}$ 。所以滴定剂不足, 以电对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 计算终点时体系的电位比较方便。这种情况下, $[Fe^{3+}]_{ep}$ 和 $[Fe^{2+}]_{ep}$ 分别如下:

$$[Fe^{3+}]_{ep} = 6 \times 0.02000V_{ep}/(V_{sp} + V_{ep}) = 0.1200R/(1 + R)$$

$$[Fe^{2+}]_{ep} = 0.1200V_{sp}/(V_{sp} + V_{ep}) - [Fe^{3+}]_{ep} = 0.1200(1 - R)/(1 + R)$$

将上述二式代入 Nernst 方程 $E_{ep} = E_2' + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]_{ep}}{[Fe^{2+}]_{ep}}$, 由此计算出 R 的双精度数值为 0.998062270141170 。所以终点误差 $E_t = (R - 1) \times 100\% = -0.19\%$ 。

3 关于目测终点误差(准确滴定判别)的部分实例

例 4. 能否准确滴定 0.10 mol/L 的弱酸 HB 溶液。($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$)

解 不妨设滴定剂为同浓度的 NaOH 溶液。首先计算化学计量点时平衡体系的 $[H^+]_{sp}$, 计算可以通过“面向过程的定量解析策略”完成^[7], 得到 $[H^+]_{sp}$ 的双精度数值为 $5.989328357475128 \times 10^{-9}$ 。指示剂不引入误差, 但是目测终点颜色变化会有 0.2 pH 单位的不确定性, 因此, $[H^+]_{ep} = [H^+]_{sp} 10^{0.2} = 9.492445741176634 \times 10^{-9}$ (也可以按照 $[H^+]_{ep} = [H^+]_{sp} 10^{-0.2}$ 考虑)

分别用 V_{sp} 和 V_{ep} 表示化学计量点和滴定终点时加入 NaOH 溶液的体积, 并令 $R = V_{ep}/V_{sp}$ 。类似于例 1 中的计算, 根据终点时体系的物料平衡和电荷平衡, 解出 R 的双精度数值为 0.999968146175426 。所以终点误差 $E_t = (R - 1) \times 100\% = -0.0032\%$, 低于允许误差 0.1% , 可以准确滴定。

需要说明的是, 如果按照 $[H^+]_{ep} = [H^+]_{sp} 10^{-0.2}$ 考虑, 终点误差为 0.0032% 。

例 5. 在 $pH = 8.00$ 的氨性溶液中, 用 0.0020 mol/L 的 EDTA 溶液滴定同浓度的 Zn^{2+} 溶液; 终点时

游离 NH_3 的浓度为 0.10 mol/L , 通过计算判断能否准确滴定。 ($\alpha_{\text{Y}(\text{H})} |_{\text{pH}=8.00} = 1.86 \times 10^2$, 其他常数见例题 2)

解 先计算化学计量点时平衡体系的 $[\text{Zn}']_{\text{sp}}$ 。根据条件稳定常数, 容易得到, $[\text{Zn}']_{\text{sp}} = \sqrt{c_{\text{Zn}}^{\text{sp}}/K'_{\text{ZnY}}} = 1.348781616163738 \times 10^{-6}$ 。由于目测终点颜色变化的不确定性, $[\text{Zn}']_{\text{ep}} = [\text{Zn}']_{\text{sp}} 10^{0.2} = 2.137674801574607 \times 10^{-6}$ 。

分别用 V_{sp} 和 V_{ep} 表示化学计量点和滴定终点时加入 EDTA 溶液的体积, 并令 $R = V_{\text{ep}}/V_{\text{sp}}$ 。类似于例 2 中的计算, 根据终点时体系的物料平衡关系, 解出 R 的双精度数值为 0.998712906517796 。所以终点误差 $E_t = (R - 1) \times 100\% = -0.13\%$, 高于允许误差 0.1% , 不能被准确滴定。

4 结论

基于滴定分析终点误差的基本性质, 本文提出了一种通用高效的计算策略。该计算策略的核心是终点误差体积定义式, 此式具有直观通用的优点, 统一了酸碱滴定、配位滴定以及氧化-还原滴定的终点误差计算。这种策略不要求任何公式记忆, 而且计算强度低。计算便捷性还使得这种策略能够计算实验者目测终点不确定性而导致的误差, 即准确滴定判别。因此, 常规的终点误差计算和准确滴定判别也实现了统一。在教学中应用这种策略, 能够显著减轻学生的记忆和计算负担, 提升学习兴趣, 从而将重点放在滴定体系的分析和处理。

参 考 文 献

- [1] 张锡瑜 等编著. 化学分析原理. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 孟凡昌, 秦永超. 分析化学, 1985, 12: 899 ~ 903.
- [3] 陶德祥, 王毓芳. 化学通报, 1988, 51(11): 50 ~ 51.
- [4] 武汉大学主编. 分析化学(第四版). 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [5] 李龙泉, 朱玉瑞, 金谷 等. 定量化学分析(第二版). 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2005.
- [6] A. 林邦著, 戴明译, 分析化学中的络合作用, 北京: 高等教育出版社, 1987.
- [7] 邵利民, 虞正亮. 化学通报, 2012, 75: 188 ~ 192.

编辑部通告

本刊 1934 年创刊时原名为《化学(Chemistry)》, 直至新中国成立后, 因众所周知的原因, 更名为《化学通报》, 英文刊名仍沿用 Chemistry。但在过去的岁月中, 在一些检索系统中对于本刊的英文刊名写法不很一致。在本刊第 15 届编委会第 1 次会议上, 不少编委呼吁应该予以明确。经反复斟酌并按照国家《出版工作管理条例》中有关中文期刊的外文刊名的相关规定, 本刊决定:

自 2012 年 6 月出版的本刊第 75 卷第 6 期起, 本刊的英文刊名一律写成《Chemistry (Huaxue Tongbao)》。希望作者在发表于外文期刊上的论文中引用本刊论文时均采用此刊名。

特此通告。

《化学通报》编辑部

2012. 5. 25