

## 再论滴定分析终点误差的统一计算

邵利民

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

**摘要** 终点误差是高等分析化学课程的重要内容。当前分析化学教材多采用浓度定义式,并在此基础上推导出各种计算式。这种“公式化”的策略简单方便,但是没有实现统一计算,记忆负担重,而且难以解决复杂问题。本文从理论上证明了体积定义式完全等价于浓度定义式,从而为通过体积定义式统一计算终点误差提供支持,同时消除对体积定义式的误解。结果表明,体积定义式具有适用范围广、记忆负担轻、以及运算强度低的优点,能够统一四大滴定的终点误差计算。此外,对现行教材中的终点误差计算策略进行了梳理和归纳,剖析了现状,讨论了林邦公式在终点误差统一计算方面的缺陷,为相关研究提供参考。

**关键词** 定量化学分析 滴定 终点误差

## On the Universal Calculation of Various Types of Titration Error

Shao Limin

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

**Abstract** Titration error is a key concept in the course of analytical chemistry. In traditional textbooks, titration error is defined with concentrations of both titrant and analyte. The definition *via* concentration is not suitable for calculation, so a number of formulae are derived from it and used practically. The formula-oriented strategy is simple, but fails to provide a universal way to calculate various types of titration error, which in turn burdens students with annoying memorization. Another flaw of the strategy is its incapability in complex problems, because the formula is either unavailable or too complicated. In this paper, the definition *via* volume was proposed to replace the one *via* concentration. The volumes in the definition are those of the titrant added at the end point and the stoichiometric point, respectively. The definition *via* volume was proven to be equivalent to the one *via* concentration, and has notable advantages over the latter, such as free from derived formulae and universal. It was also discussed that the Ringbom formula cannot be applied to complicated titrations, so it is not a universal approach to the calculation of titration error as some researches claimed.

**Keywords** Quantitative Chemical Analysis, Titration, Titration Error

终点误差是滴定分析的核心内容之一,对于滴定方法的理论研究以及实验设计都有重要指导作用。另外,终点误差涉及化学平衡的综合性知识,是高等分析化学课程的学习重点和难点。

在现行分析化学教材中,四大滴定的终点误差计算没有统一,计算公式众多,不仅加重记忆负担,而且无法用于某些复杂滴定体系。很多研究致力于通过林邦公式统一终点误差的计算,并且

取得了一定的成果,然而,林邦公式只是近似公式,只有在滴定终点和化学计量点接近时才比较准确,并且仅适用于反应物化学计量关系为1:1的滴定反应。由于林邦公式的以上局限性,终点误差计算没有真正实现统一<sup>[1~5]</sup>。

笔者在《滴定分析终点误差的通用高效计算策略》<sup>[6]</sup>(简称“策略”文,下同)中提出以体积定义式代替传统的浓度定义式,以实现终点误差计

邵利民 男,44岁,博士,副教授,主要从事分析化学教学和化学计量学研究。E-mail: lshao@ustc.edu.cn

安徽省重大教学研究项目(2015zdjy006)资助

2016-08-01 收稿,2016-10-09 接受

算的统一和准确滴定判别的统一。囿于篇幅,“策略”文没有给出这两种定义式等价的证明,因此导致某种误解:以为体积定义式并非普适,如闭凤丽等<sup>[7]</sup>在《滴定分析终点误差计算公式之探讨》(简称“探讨”文,下同)中提到:“邵利民建立了直接以体积来计算终点误差,方法虽然简便,但是仅限于等浓度的情况,应属于式(12)的一个特例。”

本文给出了体积定义式与浓度定义式完全等价的理论证明;一方面为通过体积定义式统一终点误差进一步提供支持,另一方面也澄清了体积定义式在普适性方面可能存在的误解。此外,选取了3本具有代表性的分析化学教材,梳理、归纳出当前分析化学课程体系中终点误差的处理方法;剖析了终点误差处理策略的现状以及林邦公式的局限性。

## 1 终点误差的定义

### 1.1 终点误差的几种定义式

分别以 X 和 T 表示被测物和滴定剂,二者的分析浓度分别表示为  $c_X$  和  $c_T$ ;滴定反应的化学计量关系为:  $nX \sim mT$ ;以  $V_X$  表示被测物溶液体积,分别以  $V_{ep}$  和  $V_{sp}$  表示滴定剂在滴定终点和化学计量点时的加入体积。

对于上述滴定体系,传统的终点误差定义式(即浓度定义式)为:

$$E_t = \frac{nc_T^{ep} - mc_X^{ep}}{mc_X^{ep}} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $c_T^{ep}$  和  $c_X^{ep}$  分别表示滴定剂和被测物在终点的分析浓度。

“策略”一文提到的终点误差体积定义式为:

$$E_t = \frac{V_{ep} - V_{sp}}{V_{sp}} \times 100\% \quad (2)$$

“探讨”一文提到的终点误差体积比定义式为:

$$E_t = \frac{\rho_{ep} - \rho_{sp}}{\rho_{sp}} \times 100\% \quad (3)$$

其中,  $\rho_{ep} = V_{ep}/V_X$ ,  $\rho_{sp} = V_{sp}/V_X$ 。

关于上述3种定义式,有以下几点值得注意:

绝大部分国内教材采用浓度定义式,即式(1);“策略”文提到以  $R = V_{ep}/V_{sp}$ ,看起来也是一种体积比,目的是减少一个变量,以方便计算;“探讨”文中提及的终点误差定义式(文中式(10))实际上是式(1)在  $m = n$  情况下的特例。

### 1.2 终点误差定义式之间的关系

终点误差的上述3种定义式完全等价,下面给出证明。

1.2.1 体积定义式与浓度定义式等价 终点时,滴定体系的体积为  $(V_{ep} + V_X)$ ,因此根据  $c_T^{ep}$  和  $c_X^{ep}$  的含义,可以得到:

$$c_T^{ep} = \frac{c_T V_{ep}}{V_{ep} + V_X}, c_X^{ep} = \frac{c_X V_X}{V_{ep} + V_X},$$

将以上二式代入式(1),整理后得到:

$$E_t = \frac{nc_T V_{ep} - mc_X V_X}{mc_X V_X} \times 100\% \quad (4)$$

在化学计量点时,被测物 X 和滴定剂 T 恰好完全反应,其物质的量符合滴定反应的化学计量关系  $nX \sim mT$ ,所以:

$$mc_X V_X = nc_T V_{sp} \quad (5)$$

将式(5)代入(4),即可得到体积定义式:

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

所以,终点误差的体积定义式与浓度定义式等价。

值得指出的是,上述证明过程中没有引入条件  $c_T = c_X$ ,所以,体积定义式并不如“探讨”一文中所说的“……但是仅限于等浓度的情况,应属于式(12)的一个特例”(该文所指“式(12)”即是体积比定义式)。

1.2.2 体积定义式与体积比定义式等价 根据体积比的定义,可得  $\rho_{ep} = V_{ep}/V_X$ ,  $\rho_{sp} = V_{sp}/V_X$ ,将之代入式(3)即可得到式(2):

$$E_t = \frac{V_{ep}/V_X - V_{sp}/V_X}{V_{sp}/V_X} \times 100\% = \frac{V_{ep} - V_{sp}}{V_{sp}} \times 100\%。$$

所以,终点误差的体积定义式与体积比定义式等价。

## 2 终点误差的计算

绝大多数国内分析化学教材中,终点误差通过浓度定义式来定义,然而,浓度定义式包含4个参数,参数较多且随着滴定体系的不同而改变,因此不方便直接计算终点误差。为了解决这一问题,研究者(基于浓度定义式)推导出了效率较高的计算公式,最具代表性的当属 EDTA 配位滴定中的林邦公式。

采用导出公式来计算终点误差是当前分析化学教材的通行做法。由于滴定体系的不同和推导方式的差异,所以存在多个导出公式,客观

上造成了计算公式众多、计算策略各异的复杂局面。为了剖析这种复杂局面,选取了3本教材,对其终点误差计算进行了总结,结果列于表1。这3本教材分别是武汉大学主编的《分析化学》第五版(“十一五”国家级规划教材,面向二十一世纪课程教材)<sup>[8]</sup>,华中师范大学等六校合编的《分析化学》第四版(面向二十一世纪课程教材)<sup>[9]</sup>,以及李龙泉等编著的《定量化学分析》

第二版(中国科学院指定考研参考书)<sup>[10]</sup>。这3本教材具有一定的代表性,因此表1基本可以反映当前分析化学课程体系中终点误差的计算策略。

表1中的“林邦公式”特指 Ringbom 导出的用于计算 EDTA 配位滴定终点误差的公式<sup>[11]</sup>。该公式拓展到其他滴定体系时,需要进行修正,这就是表中提及的“类林邦公式”。

表1 三本国内教材中四大滴定的终点误差处理模式<sup>a</sup>

Tab.1 Different strategies of computing titration error in three textbooks in China

教材	酸碱滴定	配位滴定	氧化还原滴定	沉淀滴定
武大版	类林邦公式	林邦公式	类林邦公式	未涉及
华中师大版	非林邦公式	林邦公式	未涉及	未涉及
科大版	非林邦公式	林邦公式	非林邦公式	示例

<sup>a</sup>矩形表示林邦公式或者类林邦公式;波形表示非林邦公式;叠放形状表示表示存在多个公式

“武大版”在酸碱滴定、配位滴定和氧化还原滴定的终点误差计算中,均采用林邦公式或者类林邦公式,看上去最为统一。但是仍然存在多个计算式,例如一元酸、多元酸和混合酸滴定体系的类林邦公式并不相同。此外,对于某些复杂体系,如不对称电对的氧化还原滴定,教材中没有提供相应的类林邦公式(有人推导出了这一公式<sup>[12]</sup>,形式过于复杂,实用价值不高)。可见,这种统一是不完全的,形式相近的计算公式并没有提高计算效率。

“华中师大版”的终点误差计算较为简单,仅涉及四大滴定中的酸碱滴定和配位滴定,而在酸碱滴定中也只是介绍了一元酸(碱)滴定体系。值得注意的是,尽管只涉及了两种滴定体系,该教材也没有采用统一的计算策略。

“科大版”的终点误差计算最为全面,四大滴定全部涉及;在氧化还原滴定中,除了对称电对之外,还介绍了不对称电对滴定的终点误差计算。“科大版”仅在配位滴定使用了林邦公式,而在酸碱滴定和氧化还原滴定中,使用了从浓度定义式导出的计算公式(非林邦公式形式,多个公式)。

武汉大学版《分析化学》属于经典,其内容常为其他教材所借鉴,“华中师大版”和“科大

版”即是如此。然而,在终点误差的处理方面,这两本教材却与“武大版”大相径庭,没有刻意通过林邦公式统一计算。这一方面说明了终点误差计算策略的复杂性,另一方面也表明“以林邦公式统一终点误差”这种处理方式没有明显的优越性。

### 3 终点误差计算的统一

统一终点误差计算的重要性不言而喻。以林邦公式进行统一是一种常见策略,相关研究文献很多,也取得了一些有价值的成果,“武大版”教材即采取这种策略。如前所述,这种策略其实没有实现完全统一;不同滴定体系的类林邦公式仍不相同,尽管形式相近。另外一些研究旨在提高统一程度,为此引入多个参数(以适应不同滴定体系),进而推导出一个接近普适的类林邦公式,但是公式异常复杂,实用价值很低。

以林邦公式统一终点误差的策略陷入一种困境:提高统一程度却增大了相应算式的复杂性;对算式进行简化却又降低了通用性,不得不增加简化算式的数量以适用于不同的滴定体系。即使在算式的通用性和复杂性之间取得平衡,达到形式上的某种统一,但是也没有完全走出这个困境。

上述困境的直接原因是林邦公式是一个适用

范围有限的公式:仅能用于化学反应计量关系为1:1的滴定反应<sup>[13]</sup>。在更深层次上,上述困境可能源于分析化学经典课程体系中的“公式化”思路,即为某类问题提供一个计算公式,强调计算的可完成性。在教学中,这种“公式化”策略会导致两个严重问题,一是“按图索骥”式的解题方法失之灵活,难免机械套用;二是无法解决一些复杂问题,因为无公式可用(如下面例题2)。

为了摆脱上述困境,真正实现终点误差的统一计算,需要一个通用同时具有良好计算性的公式。1.1节中介绍的体积定义式能够满足这些要求。通过体积定义式计算终点误差的实质是:将终点时平衡体系的基本等量关系,如电荷平衡、物料平衡或者能斯特方程,转化为关于 $R$ ( $R = V_{ep}/V_{sp}$ )的代数方程,解之即可。这个代数方程多数情况下是关于 $R$ 的一元代数方程,所以运算量比较小。下面通过一些例题进行说明,例题均选自文献[13],部分数值略有修改。

**例1:**用0.10mol/L的NaOH溶液滴定0.050mol/L的 $H_3PO_4$ 溶液,滴定至第二化学计量点,以百里酚酞为指示剂,终点为 $pH_{ep} = 10.0$ 。计算终点误差( $K_{a1} = 7.6 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$ )。

**解** 分别用 $V_{ep}$ 和 $V_{sp}$ 表示滴定终点和化学计量点时加入NaOH溶液的体积,并令 $R = V_{ep}/V_{sp}$ 。根据反应物浓度和滴定反应的计量关系,易知被测物溶液的体积等于 $V_{sp}$ ,因此,终点时溶液的总体积等于 $(V_{ep} + V_{sp})$ 。

终点时体系的电荷平衡方程(Charge balance equation, CBE)如下:

$$[H^+]_{ep} + [Na^+]_{ep} = [H_2PO_4^-]_{ep} + 2[HPO_4^{2-}]_{ep} + 3[PO_4^{3-}]_{ep} + [OH^-]_{ep}$$

通过分布分数将上式中的 $[H_2PO_4^-]_{ep}$ 、 $[HPO_4^{2-}]_{ep}$ 和 $[PO_4^{3-}]_{ep}$ 表示为关于 $[H^+]_{ep}$ 的代数式,得到式(6):

$$[H^+]_{ep} + [Na^+]_{ep} = \frac{K_{a1}[H^+]_{ep}^2 + 2K_{a1}K_{a2}[H^+]_{ep} + 3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]_{ep}^3 + K_{a1}[H^+]_{ep}^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+]_{ep} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + c_{H_3PO_4,ep} + [OH^-]_{ep} \quad (6)$$

易知: $[Na^+]_{ep} = 0.10V_{ep}/(V_{ep} + V_{sp}) = 0.10R/(R+1)$ ,  $c_{H_3PO_4,ep} = 0.050V_{sp}/(V_{ep} + V_{sp}) = 0.050/(R+1)$ , 将以上参数代入(6)式,整理后得到关于 $R$ 的一元方程: $R = (0.050a + b)/(0.10 - b)$ ,其中:

$$a = \frac{K_{a1}[H^+]_{ep}^2 + 2K_{a1}K_{a2}[H^+]_{ep} + 3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]_{ep}^3 + K_{a1}[H^+]_{ep}^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+]_{ep} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$b = [OH^-]_{ep} - [H^+]_{ep}$$

解之可得 $R = 1.0034$ ,进而求得终点误差 $E_t = (R - 1) \times 100\% = 0.34\%$ 。

如果滴定到第一化学计量点,甲基橙作为指示剂, $pH_{ep} = 4.4$ ,那么解题思路不变,通过终点时CBE得到的定量关系仍然是式(6),只是被测物溶液的体积等于 $2V_{sp}$ ,终点时溶液的体积等于 $(V_{ep} + 2V_{sp})$ ,相应参数如下:

$$[H^+]_{ep} = 10^{-4.4}, [OH^-]_{ep} = 10^{-9.6}$$

$$[Na^+]_{ep} = 0.10V_{ep}/(V_{ep} + 2V_{sp}) = 0.10R/(R+2)$$

$$c_{H_3PO_4,ep} = 0.10V_{sp}/(V_{ep} + 2V_{sp}) = 0.10/(R+2)$$

将以上参数代入式(6),整理后得到关于 $R$ 的一元方程,解之可得 $R = 0.9952$ ,进而求得终点误差 $E_t = (R - 1) \times 100\% = -0.48\%$ 。

NaOH对 $H_3PO_4$ 的滴定体系,滴定到第一化学计量点和第二化学计量点实质上没有区别,然而在传统的、基于浓度定义式的终点误差计算中,各自的计算公式差别很大,而且形式复杂<sup>[8,10]</sup>。

**例2:**在 $pH = 6.0$ 的缓冲溶液中,通过配位滴定测量溶液中14种镧系离子的总量。滴定剂为0.028mol/L的EGTA溶液,14种镧系离子的浓度均为0.0020mol/L。以二甲酚橙为指示剂,并且设滴定终点仅由LaIn决定。计算终点误差。 $(pLa_1 | \text{二甲酚橙}, pH=6.0 = 5.6, \alpha_{Y(H)} |_{pH=6.0} = 4.47 \times 10^4$ ,按照周期表顺序,14种镧系离子的 $K_{MY}$ 分别为 $3.55 \times 10^{15}, 5.01 \times 10^{15}, 1.12 \times 10^{16}, 1.91 \times 10^{16}, 7.59 \times 10^{16}, 1.26 \times 10^{17}, 8.71 \times 10^{16}, 1.86 \times 10^{17}, 2.63 \times 10^{17}, 2.40 \times 10^{17}, 2.51 \times 10^{17}, 3.02 \times 10^{17}, 6.02 \times 10^{17}, 6.46 \times 10^{17}$ )。

**分析** 终点时溶液中存在多种金属离子,但是只有La的浓度已知,所以,必须消去物料平衡中含有其他金属离子的项,这可以借助分布分数来实现。

**解** 分别用 $V_{ep}$ 和 $V_{sp}$ 表示滴定终点和化学计量点时加入EGTA溶液的体积,并令 $R = V_{ep}/V_{sp}$ 。根据反应物浓度和滴定反应的计量关系,易知被测物溶液的体积等于 $V_{sp}$ ,因此终点时溶液的体积等于 $(V_{ep} + V_{sp})$ 。

终点时关于EGTA的物料平衡方程(Mass balance equation, MBE)为:

$$[\text{LaY}]_{\text{ep}} + \cdots + [\text{LuY}]_{\text{ep}} + [\text{Y}']_{\text{ep}} = c_{\text{EGTA,ep}} = 0.028V_{\text{ep}}/(V_{\text{ep}} + V_{\text{sp}}) = 0.028R/(R + 1)$$

通过分布分数,消去上式中的各配离子浓度,得到:

$$\left( \frac{K'_{\text{LaY}} [\text{Y}']_{\text{ep}}}{1 + K'_{\text{LaY}} [\text{Y}']_{\text{ep}}} + \cdots + \frac{K'_{\text{LuY}} [\text{Y}']_{\text{ep}}}{1 + K'_{\text{LuY}} [\text{Y}']_{\text{ep}}} \right) c_{\text{M,ep}} + [\text{Y}']_{\text{ep}} = 0.028R/(R + 1),$$

其中,  $c_{\text{M,ep}}$  表示溶液中 14 种镧系离子在滴定终点时的分析浓度;易知,  $c_{\text{M,ep}} = 0.0020/(R + 1)$ 。

另外一个条件是  $[\text{La}']_{\text{ep}} = 10^{-5.6}$ 。结合  $K'_{\text{LaY}}$  以及 La 的 MBE,得到:

$$K'_{\text{LaY}} [\text{Y}']_{\text{ep}} + 1 = \frac{[\text{LaY}']_{\text{ep}} + [\text{La}']_{\text{ep}}}{[\text{La}']_{\text{ep}}} =$$

$$\frac{c_{\text{La,ep}}}{[\text{La}']_{\text{ep}}} = \frac{0.0020}{[\text{La}']_{\text{ep}}(R + 1)}$$

通过以上两式消去  $R$ ,简单整理后得到关于  $[\text{Y}']_{\text{ep}}$  的方程:

$$[\text{La}']_{\text{ep}} (K'_{\text{LaY}} [\text{Y}']_{\text{ep}} + 1) (A + 14) + [\text{Y}']_{\text{ep}} - 0.028 = 0$$

$$\text{其中, } A = \frac{K'_{\text{LaY}} [\text{Y}']_{\text{ep}}}{1 + K'_{\text{LaY}} [\text{Y}']_{\text{ep}}} + \cdots + \frac{K'_{\text{LuY}} [\text{Y}']_{\text{ep}}}{1 + K'_{\text{LuY}} [\text{Y}']_{\text{ep}}}$$

通过文献[13]的附录程序 iroots 在  $[10^{-9}, 10^{-8}]$  范围内搜索,得到  $[\text{Y}']_{\text{ep}}$  的双精度数值为  $5.00128 \times 10^{-9}$ ,进而计算得到  $R = 0.99957$ 。所以,终点误差  $E_t = (R - 1) \times 100\% = -0.043\%$ 。

通过以上两道例题可以看出,体积定义式是一种通用的终点误差计算方法,记忆负担很轻,运算量也不大。对于例题 1,通过类林邦公式也能够求解<sup>[8]</sup>;对于例题 2,类林邦公式或者其他公式则无能为力。

## 4 结论

终点误差目前广泛采用的计算策略是以浓度定义式为基础,推导出各种便于计算的公式。而终点误差体积定义式等价于传统的浓度定义式,并具有形式直观、计算高效的优点,能够统一四大滴定的终点误差计算。此外,体积定义式具有良好的计算实用性,不再需要进一步推导计算式,因此是一种“去公式化”的终点误差计算策略。并且,体积定义式能够计算传统方法无能为力的复杂问题,而林邦公式仅适用于简单滴定体系的终点误差计算,不适合终点误差的统一。

### 参 考 文 献

- [1] 陶德祥. 化学通报, 1990, 53(10): 54~55.
- [2] 陈兴国, 寇宗燕, 胡之德. 大学化学, 1991, 6(3): 54~56.
- [3] 王园朝, 包海峰. 大学化学, 2013, 28(3): 82~86.
- [4] 刘少英. 大学化学, 1990, 5(2): 50~51.
- [5] 龚兆胜, 黄红苹. 大学化学, 2010, 25(6): 69~72.
- [6] 邵利民. 化学通报, 2012, 75(10): 952~956.
- [7] 闭凤丽, 尹华勤, 甘峰. 化学通报, 2015, 78(9): 859~863.
- [8] 武汉大学主编. 分析化学(第五版). 北京:高等教育出版社, 2006.
- [9] 华中师范大学等 6 校合编, 分析化学(第四版). 北京:高等教育出版社, 2011.
- [10] 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.
- [11] A Ringbom. 1963. Complexation in Analytical Chemistry: A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions. New York: Interscience
- [12] 梁保安, 郭德敏, 刘永和. 许昌师专学报, 1992, 11: 41~49.
- [13] 邵利民. 分析化学. 北京:科学出版社, 2016.