2019年第82卷第11期

一种准确滴定判别的统一方法

化学通报

邵利民*

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘 要 本文提出一种基于滴定突跃的准确滴定判别方法,以统一方式完成不同滴定类型的判别。该方法具有原理明确、步骤简单、记忆负担轻和计算效率高的优点;当目测不确定性或者允许误差等参数发生改变时,计算效率不受影响。对于多组分复杂滴定体系,该方法同样高效,只是涉及的数值计算稍显繁复,然而通过软件也能够快速完成。该方法为准确滴定判别提供了一种不同于传统判别式的解决途径。

关键词 准确滴定判别 统一方法

A Universal Solution to Determine the Feasibility of Titration

Shao Limin

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

Abstract A universal solution is proposed to determine the feasibility of various types of titrations. This solution features unambiguous theory, simple procedure, low memorization, and high efficiency. The efficiency is not affected by changes of parameters such as visual uncertainty or allowance error. For multi-component titrations, the solution is also efficient despite complex calculations that can be completed quickly with the software developed by the author. This solution provides a different approach from the traditional formula-based one to determine the feasibility of titration.

Keywords Feasibility of titration, Universal solution

滴定分析中,目测终点颜色变化存在不确定性。由于这种不确定性,即使使用能够在化学计量点变色的理想指示剂,滴定终点也可能偏离化学计量点,判断相应误差是否在允许范围就是准确滴定判别。准确滴定判别是应用或者设计一个滴定方案的首要步骤,同时也是分析化学教学重点之一。

传统课程体系中,准确滴定判别通过判别式完成。判别式由来已久^[1],比较方便。但是,判别式数量众多、形式各异;条件不同时需要改变式中数值;涉及到复杂体系还要作近似处理才能使用^[2]。因此,准确滴定判别也是分析化学教学的一个难点,多数教材直接给出判别式和相关应用例题^[3-7],少数进行了深入讨论^[8]。

准确滴定判别本质上是计算仅由目测的不确定性所导致的终点误差,然后判断其是否超出允

许范围。终点误差在"去公式化"课程体系中得到统一^[9],因此准确滴定判别也能够以统一的方式完成,文献[9]即采用这种方式。基于终点误差的准确滴定判别原理明确、步骤清晰,但是计算量略大。为了克服这一问题,本文提出基于滴定突跃的准确滴定判别方式,原理与终点误差相同,所以仍然是一种统一计算方式,而且步骤更加简洁,效率更高。

1 基本原理

准确滴定判别是计算仅由目测的不确定性所导致的终点误差,然后判断其是否超出允许范围(通常为 $\pm 0.1\%$)。对于不同类型的滴定分析,目测的不确定性具有不同的定量表现:酸碱滴定中,这种不确定性致使 pH_{ep} 偏离 pH_{sp} 0.2 单位;配位滴定中,这种不确定性致使 pM'_{ep} 偏离 pM'_{sp} 0.2 单

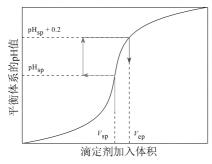
07 邵利民.fbd

http://www.hxtb.org

位(pM' = -lg[M'], [M'] 为金属离子 M 的表观浓度);氧化还原滴定中,这种不确定性致使 E_{ep} 偏离 E_{sp} 0. 2V (E 表示体系电势);沉淀滴定中,这种不确定性致使 pX_{ep} 偏离 pX_{sp} 0. 2 单位(pX = -lg[X], [X] 为被滴定物浓度)。

上述原理表明,准确滴定判别可以通过终点误差完成,可以称为"终点误差法"^[9]。下面以酸碱滴定为例进行说明,其他滴定的情况相同。"终点误差法"的流程如图 1(a) 所示,有 3 个主要步骤:(1) 计算 $[H^+]_{sp}$;(2) 计算 $[H^+]_{ep}$ = $[H^+]_{ep}$ 100.2);(3) 计算 $[H^+]_{ep}$ 对应的终点误差,并判断是否在允许范围之内。结合图 1(a) 可以发现,步骤(1) 和(3) 涉及不同的计算,因此"终点误差法"的计算量较大。为了克服这一问题,本文提出基于滴定突跃的准确滴定判别,称为"滴定突跃法"。

"滴定突跃法"的流程如图 1(b) 所示,也有 3 个主要步骤:(1) 计算 $0.999V_{sp}$ 对应的 pH;(2) 计算 $1.001V_{sp}$ 对应的 pH;(3) 计算滴定突跃 ΔpH ,然后判断是否大于 0.4 单位。结合图 1(b) 可以发现,步骤(1) 和(2) 都是计算 $[H^{+}]$,属于同类计算,所以比涉及不同计算的"终点误差法"更加



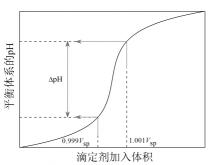


图 1 准确滴定判别流程:(a)基于终点误差;(b)基于滴定突跃 Fig.1 The procedure of determining the feasibility of titration based on (a) endpoint error and (b) titration jump 红色箭头表示从滴定体积计算 pH,蓝色箭头表示从 pH 计算滴 定体积,绿色箭头表示简单加减运算。V_{ep}和 V_{sp}分别

表示终点和化学计量点时加入滴定剂的体积

简洁、高效。

以下是"滴定突跃法"在酸碱准确滴定判别中的具体计算过程。对于其他类型滴定,将第2步的电荷平衡式 CBE 改为物料平衡式 MBE(用于配位滴定和沉淀滴定)或者能斯特方程(用于氧化还原滴定)。

- (1)以 V 和 V_{sp} 分别表示某一滴定时刻和化学计量点时加入滴定剂的体积,令 $R=V/V_{sp}$;
- (2)通过分布分数,将电荷平衡式 CBE 整理为包含 $[H^{+}]$ 和 R 的等式;
- (3)将 R=0.999 和 R=1.001 分别代入上述等 式,求解相应方程获得[H^{+}] $_{R=0.999}$ 和 [H^{+}] $_{R=1.001}$,然后计算突跃 $\Delta pH = |pH_{R=0.999} pH_{R=1.001}|$;
 - (4)判断 ΔpH 是否大于 0.4。

第(3)步中,R=0.999和 R=1.001这两个数值源自允许误差±0.1%;如果允许误差是±0.3%,那么这两个数值就是 0.997 和 1.003。第(4)步中 0.4 这一数值源自目测不确定性所导致的 0.2 pH 单位的偏离;如果这种不确定性导致了 0.3 pH 单位的偏离,那么该数值就是 0.6。

"滴定突跃法"是统一方法,适用于四大滴定的准确滴定判别;借助针对化学平衡问题开发的方程求解软件^[10],可以快速完成判别。

2 准确滴定判别示例

下面通过分析化学课程中的一些常见例题, 介绍"滴定突跃法"在准确滴定判别的应用。

2.1 酸碱滴定

例 1:以 0.010mol/L NaOH 溶液滴定同浓度的一元弱酸 HB,能否准确滴定?($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$)

解:分别用V和 V_{sp} 表示某一滴定时刻和化学计量点时加入NaOH溶液的体积,并令 $R=V/V_{sp}$ 。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} 。

加入 V mL 滴定剂时,溶液总体积等于(V+ $V_{\rm sp}$),各物质的分析浓度为: $c_{\rm HB}=\frac{0.010V_{\rm sp}}{V+V_{\rm sp}}=$

$$\frac{0.\ 010}{R\ +\ 1}, c_{\text{\tiny NaOH}} = \frac{0.\ 010V}{V\ +\ V_{\text{\tiny sp}}} = \frac{0.\ 010R}{R\ +\ 1} \circ$$

列出滴定体系的电荷平衡式 CBE,以建立 $[H^{+}]$ 与 R 之间的函数关系:

$$[H^+] + [Na^+] = [B^-] + [OH^-]$$

通过分布分数,并结合相关物质的分析浓度,

http://www.hxtb.org

07 邵利民.fbd



CBE 整理为:

$$[H^+] + \frac{0.010R}{R+1} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \frac{0.010}{R+1} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

将 R=0.999 和 R=1.001 分别代入上式,通过软件解相应方程^[10],得到[H⁺]_{R=0.999}=1.2×10⁻⁸mol/L和[H⁺]_{R=1.001}=1.7×10⁻⁹mol/L,进而计算出滴定突跃|pH_{R=0.999}-pH_{R=1.001}|=0.85,滴定突跃大于 0.4,因此可以准确滴定弱酸 HB。

例 2:以 0. 20mol/L NaOH 溶液滴定 0. 10mol/L H_2SO_3 溶液,能否准确滴定:(1)第一级离解的 H^+ ; (2)前两级离解的 H^+ ? ($K_1 = 1.3 \times 10^{-2}$, $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$)

解:(1)分别用 V 和 $V_{\rm sp}$ 表示某一滴定时刻和 化学计量点时加入 NaOH 溶液的体积,并令 $R=V/V_{\rm sp}$ 。判断能否准确滴定第一级离解的 H^{\dagger} 时,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 $2V_{\rm sp}$ 。

加入 V mL 滴定剂时,溶液总体积等于(V+

$$2V_{\rm sp}$$
),各物质的分析浓度为: $c_{\rm H_2SO_3} = \frac{0.10 \times 2V_{\rm sp}}{V + 2V_{\rm sp}}$
$$= \frac{0.20}{R + 2} c_{\rm NaOH} = \frac{0.20V}{V + 2V_{\rm sp}} = \frac{0.20R}{R + 2} c_{\rm NaOH}$$

列出滴定体系的电荷平衡式 CBE,以建立 $[H^{+}]$ 与 R 之间的函数关系:

 $[H^{+}] + [Na^{+}] = [HSO_{3}^{-}] + 2[SO_{3}^{2-}] + [OH^{-}]$ 通过分布分数,并结合相关物质的分析浓度,CBE 整理为:

$$[H^{+}] + \frac{0.20R}{R+2} = \frac{K_{1}[H^{+}] + 2K_{1}K_{2}}{[H^{+}]^{2} + K_{1}[H^{+}] + K_{1}K_{2}} \cdot \frac{0.20}{R+2} + \frac{K_{w}}{[H^{+}]}$$

将 R=0.999 和 R=1.001 分别代入上式,通过软件解相应方程^[10],得到[H^{+}]_{R=0.999}=3.2× 10^{-5} mol/L 和[H^{+}]_{R=1.001}=2.1× 10^{-5} mol/L,进而计算出滴定突跃| $pH_{R=0.999}$ - $pH_{R=1.001}$ |=0.18,滴定突跃小于 0.4,因此不能准确滴定 $H_{2}SO_{3}$ 第一级离解的 H^{+} 。

对于该问题,传统判别式为 $cK_1 \ge 10^{-8}$ 、 $K_1/K_2 \ge 10^5$ 。根据这两个判别式, H_2SO_3 第一级离解的 H^+ 可以被准确滴定。这一结论与上述"滴定突跃法"的结论相反,原因是传统判别式不够严谨。

有两种情况都可以满足判别式 $K_1/K_2 \ge 10^\circ$, 一是 K_1 足够大且 K_2 足够小, 二是 K_2 不足够小但

 K_1 相当大。如果多元酸属于第一种情况,那么第一级离解的 H^+ 能够被准确滴定;如果是第二种情况,那么第二级离解出的 H^+ 的量相对较大,可能导致误差超出允许范围。传统判别式不能排除第二情况,因此不够严谨。

(2)判断能否准确滴定前两级离解的 H^+ 时,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 $V_{\rm sp}$ 。当加入 V mL 滴定剂,溶液总体积等于($V+V_{\rm sp}$),各物质的分析浓度为: $c_{\rm H_2SO_3} = \frac{0.\ 10V_{\rm sp}}{V+V_{\rm sp}} = \frac{0.\ 10}{R+1}$ 、 $c_{\rm NaOH} = \frac{0.\ 20V}{V+V_{\rm sp}} = \frac{0.\ 20R}{R+1}$ 。这种情况下的 CBE 与(1)中的 CBE 相同,从 CBE 整理出如下方程:

$$[H^{+}] + \frac{0.20R}{R+1} = \frac{K_{1}[H^{+}] + 2K_{1}K_{2}}{[H^{+}]^{2} + K_{1}[H^{+}] + K_{1}K_{2}} \cdot \frac{0.10}{R+1} + \frac{K_{w}}{[H^{+}]}$$

将 R=0.999 和 R=1.001 分别代入上式,通过软件解相应方程^[10],得到 [H^+]_{R=0.999} = 1.9×10^{-10} mol/L 和[H^+]_{R=1.001} = 6.6×10^{-11} mol/L,进而计算出滴定突跃 | $pH_{R=0.999}$ $-pH_{R=1.001}$ | = 0.46,滴定突跃大于 0.4,因此可以准确滴定 H_2SO_3 前两级离解的 H^+ 。

2.2 配位滴定

例 3: 以 0.020 mol/L EDTA 溶液滴定同浓度的 Mg^{2+} 溶液, 控制 pH=10.00, 能否准确滴定? $(K_{MgY}=5.01\times10^8,\,\alpha_{Y(H)}\,\big|_{pH=10.00}=2.82)$

解:分别用V和 V_{sp} 表示某一滴定时刻和化学计量点时加入 EDTA 溶液的体积,并令 $R=V/V_{sp}$ 。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} 。

加入 V mL 滴定剂时,溶液的总体积等于 (V+ $V_{\rm sp}$),各物质的分析浓度为: $c_{\rm Mg} = \frac{0.020V_{\rm sp}}{V+V_{\rm sp}} = \frac{0.020R}{R+1}$, $c_{\rm EDTA} = \frac{0.020V}{V+V_{\rm sp}} = \frac{0.020R}{R+1}$ 。

列出滴定体系的物料平衡式 MBE,以建立 [Mg']与 R 之间的函数关系:

$$[MgY] + [Mg'] = c_{Mg} = \frac{0.020}{R+1}$$

 $[MgY] + [Y'] = c_{EDTA} = \frac{0.020R}{R+1}$

将 K'_{MgY} 的表达式分别代入以上两式,然后消去 [Y'],得到:

http://www.hxtb.org

$$\frac{K' [\;\mathrm{Mg'}\;]}{K' [\;\mathrm{Mg'}\;] \;+\; 1} = \frac{0.\;020 \;-\; [\;\mathrm{Mg'}\;] \;(\;R\;+\;1\;)}{0.\;020R}$$

将 R=0.999 和 R=1.001 分别代入上式,通过软件解相应方程^[10],得到[Mg']_{R=0.999}=1.4× 10^{-5} mol/L 和[Mg']_{R=1.001}=4.0× 10^{-6} mol/L,进而计算出滴定突跃 |p Mg'_{R=0.999}-p Mg'_{R=1.001}|=0.54,滴定突跃大于0.4,因此可以准确滴定。

例 4: pH = 10. 00 的氨性缓冲溶液含有浓度均为 0. 020mol·L⁻¹的 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} ,以同浓度的 EDTA 溶液滴定其中的 Zn^{2+} ,[NH₃]_{sp} = 0. 20mol/L。若允许误差为±0. 3%,能否准确滴定?(K_{ZnY} = 3. 16 × 10^{16} , K_{MgY} = 5. 01 × 10^{8} , $\alpha_{Y(H)}|_{pH=10.00}$ = 2. 82; $\alpha_{Zn(OH)}|_{pH=10.00}$ = 251. 19; Zn^{2+} -NH₃配离子: β_1 = 2. 34×10^2 , β_2 = 6. 46×10^4 , β_3 = 2. 04×10^7 , β_4 = 2. 88×10^9)

解:分别用V和 V_{sp} 表示某一滴定时刻和化学计量点时加入EDTA溶液的体积,并令 $R=V/V_{sp}$ 。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} 。

加入 V mL 滴定剂时,溶液的总体积等于(V+ $V_{\rm sp}$),各物质的分析浓度为: $c_{\rm Zn}=\frac{0.020V_{\rm sp}}{V+V_{-}}=$

$$\frac{0.020}{R+1}, c_{\text{Mg}} = \frac{0.020V_{\text{sp}}}{V+V_{\text{sp}}} = \frac{0.020}{R+1}, c_{\text{EDTA}} = \frac{0.020V}{V+V_{\text{sp}}} = \frac{0.0$$

 $\frac{0.020K}{R+1}$ °

列出关于 EDTA 的物料平衡式 MBE,以建立 EDTA 浓度(以[Y]表示)与R 之间的函数关系:

$$[ZnY] + [MgY] + [Y''] = c_{EDTA} = \frac{0.020R}{R+1}$$

式中,[Y"]=[Y] $\alpha_{Y(H)}$ 。通过 Zn 和 Mg 的 MBE, 上式中的[ZnY]和[MgY]可以表示为关于[Y"] 的代数式,得到:

$$\left(\frac{K_1''[Y'']}{K_1''[Y''] + \alpha} + \frac{K_2''[Y'']}{K_2''[Y''] + 1}\right) \frac{0.020}{R + 1} + [Y''] = \frac{0.020R}{R + 1}$$
(1)

式中, $\alpha = \alpha_{\rm Zn(OH)} + \beta_1 [\,{\rm NH_3}\,] + \cdots + \beta_4 \,[\,{\rm NH_3}\,]^4$,

$$K_1'' = \frac{K_{\mathrm{ZnY}}}{\alpha_{\mathrm{Y(H)}}}, K_2'' = \frac{K_{\mathrm{MgY}}}{\alpha_{\mathrm{Y(H)}}}$$

R与[Y'']之间的函数关系已经建立。然后通过 Zn 的 MBE,得到 Zn 与[Y'']之间的函数关系:

$$[Zn] = \frac{1}{K_1''[Y''] + \alpha} \frac{0.020}{R + 1}$$
 (2)

将式(2)代入式(1)以消去[Y"],推导可得关于[Zn]的方程。但是,使用软件求解时,这一推导过程可以省略:以[Y"]为中间变量,输入(1)、(2)两式即可,以下是参考 Matlab 代码,其中第5条语句就是通过式(2)得出的[Y"]表达式。

k1 = 3.16e16/2.82; k2 = 5.01e8/2.82;

b1 = 2.34e2; b2 = 6.46e4; b3 = 2.04e7;

b4 = 2.88e9;

alpha = 251. 19 + b1 * 0. 20 + b2 * 0. 20^2 + b3 * 0. 20^3 + b4 * 0. 20^4;

R = 0.997;

EDTA = (0.020/(R + 1)/x-alpha)/k1;

y = (k1 * EDTA/(k1 * EDTA + alpha) + k2 * EDTA/(k2 * EDTA + 1)) * 0.020/(R + 1) +

EDTA-(k2 * EDTA + 1) * 0.020/(K + 1) + EDTA-0.020 * R/(K + 1);

通过软件解出 $^{[10]}$: $[Zn]_{R=0.997}=4.6\times10^{-10}$ mol/L 和 $[Zn]_{R=1.003}=4.5\times10^{-10}$ mol/L。然后计算滴定突跃 $|pZn_{R=0.997}-pZn_{R=1.003}|=0.01$,滴定突跃小于0.4,因此不能准确滴定 Zn^{2+} 。

对于该滴定体系,尽管存在干扰离子 Mg^{2+} ,但是不能准确滴定 Zn^{2+} 的主要原因是其与 NH_3 的副反应太严重。考虑以六亚甲基四胺缓冲溶液代替 氨性缓冲溶液;这种情况下,pH=5.50、 $\alpha_{Y(H)}|_{pH=5.50}=3.24\times10^5$ 、 Zn^{2+} 没有副反应。上述解题过程仍然成立,而且只需将(1)、(2)两式中的 α 改为 1、 $\alpha_{Y(H)}$ 改为 3.24×10^5 即可。通过软件解出[Zn] $_{R=0.997}=3.0\times10^{-5}$ mol/L 和[Zn] $_{R=1.003}=5.6\times10^{-8}$ mol/L。然后计算滴定突跃 $|pZn_{R=0.997}-pZn_{R=1.003}|=2.73$,滴定突跃大于 0.4,因此在这种情况下能够准确滴定 Zn^{2+} 。

2.3 氧化还原滴定

例 5: 以 0.10mol/L Ce^{4+} 溶液滴定同浓度的 Fe^{2+} 溶液,能否准确滴定?(电对 Ce^{4+}/Ce^{3+} 和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的条件电势 $E_1^{\odot'}$ 和 $E_2^{\odot'}$ 分别为 1.44 和 0.68 V)

解:分别用V和 $V_{\rm sp}$ 表示某一滴定时刻和化学计量点时加入 Ce^{4+} 溶液的体积,并令 $R=V/V_{\rm sp}$ 。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 $V_{\rm sp}$ 。

加入 V mL 滴定剂时,溶液的总体积等于(V+ $V_{\rm sp}$),各物质的分析浓度为: $c_{\rm Fe^{2+}}=\frac{0.\ 10V_{\rm sp}}{V+V}=$

· 1055 ·

07 邵利民.fbd



$$\frac{0.\ 10}{R+1}, c_{\mathrm{Ce^{4+}}} = \frac{0.\ 10V}{V+V_{\mathrm{sp}}} = \frac{0.\ 10R}{R+1} \circ$$

通过两个电对的能斯特方程建立电势 E 与 R 之间的函数关系。令 $x=10^{\frac{E}{0.059}}$ 、 $a=10^{\frac{E^{\circ}}{0.059}}$ 、 $b=10^{\frac{E^{\circ}}{0.059}}$,然后将能斯特方程转化为指数形式以方便推导:

$$\frac{x}{a} = \frac{\left[\operatorname{Ge}^{4+} \right]}{\left[\operatorname{Ge}^{3+} \right]}, \frac{b}{x} = \frac{\left[\operatorname{Fe}^{2+} \right]}{\left[\operatorname{Fe}^{3+} \right]}$$

通过物料平衡式 [Ce^{4+}] + [Ce^{3+}] = $\frac{0.10R}{R+1}$ 和

$$[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = \frac{0.10}{R+1}$$
分别消去以上两式中的

[Ce⁴⁺]和[Fe²⁺],简单整理后得到:

$$\frac{x+a}{a} = \frac{0.10R}{R+1} \frac{1}{\left[\operatorname{Ce}^{3+}\right]}$$
$$\frac{b+x}{x} = \frac{0.10}{R+1} \frac{1}{\left[\operatorname{Fe}^{3+}\right]}$$

滴定过程中,等量关系[Ce^{3+}]=[Fe^{2+}]始终成立。 所以,上述两式相比后得到:

$$\frac{x+a}{a}\frac{x}{b+x} = R$$

将 R=0.999 和 R=1.001 分别代入上式,无需软件求解,通过一元二次方程求根公式即可得到 x,然后通过 $x=10^{\frac{E}{0.059}}$ 计算出电势 $E_{R=0.999}=0.86$ V 和 $E_{R=1.001}=1.3$ V,进而计算出滴定突跃 $|E_{R=0.999}-E_{R=1.001}|=0.44$,滴定突跃大于 0.4,因此可以准确滴定。

2.4 沉淀滴定

例 6: 以 0. $10 \text{mol/L Ag}^{\dagger}$ 溶液滴定同浓度的 Cl^{-} 溶液,能否准确滴定?($K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$)

解:分别用V和 V_{sp} 表示某一滴定时刻和化学 计量点时加入 Ce^{4+} 溶液的体积,并令 $R=V/V_{sp}$ 。 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} 。

加入 V mL 滴定剂时,溶液的总体积等于(V+ $V_{\rm sp}$),各物质的分析浓度为: $c_{\it cl}$ = $\frac{0.~10V_{\it sp}}{V+V}$ =

$$\frac{0.\ 10}{R+1}, c_{{{Ag}^{+}}} = \frac{0.\ 10V}{V+V_{sp}} = \frac{0.\ 10R}{R+1}_{\circ}$$

列出滴定体系的物料平衡式 MBE,以建立 $\lceil Cl^{-} \rceil$ 与 R 之间的函数关系:

$$\left[\text{ Cl}^{-} \right] + \left[\text{ AgCl}_{(s)} \right] = c_{\text{Cl}^{-}} = \frac{0.10}{R + 1}$$

$$[Ag^{+}] + [AgCl_{(s)}] = c_{Ag^{+}} = \frac{0.10R}{R+1}$$

式中, $[AgCl_{(s)}]_{ep}$ 表示滴定产物 AgCl 沉淀的假想浓度,只是为了建立 MBE,并非实际情况。以上两式相减以消去 $[AgCl_{(s)}]_{ep}$,简单整理后得到:

$$[Cl^{-}] - [Ag^{+}] = \frac{0.10 - 0.10R}{R + 1}$$

通过 AgCl 的 K_{sp} 消去上式中的[Ag^{+}],得到:

$$[CI^{-}] - \frac{K_{sp}}{[CI^{-}]} = \frac{0.10 - 0.10R}{R + 1}$$

将 R = 0.999 和 R = 1.001 分别代入上式,无需软件求解,通过一元二次方程求根公式即可得到 [Cl^-]_{R=0.999} = 5.3×10^{-5} mol/L 和 [Cl^-]_{R=1.001} = 3.4×10^{-6} mol/L,进而计算出滴定突跃 | $pCl_{R=0.999}$ - $pCl_{R=1.001}$ | = 1.2,滴定突跃大于 0.4,因此可以准确滴定。

3 结论

本文提出基于滴定突跃的准确滴定判别方法。该方法是一种统一方案,适用于不同类型的滴定体系,而且具有原理明确、步骤简单、记忆负担轻和计算效率高的优点。当目测不确定性或者允许误差等参数改变时,计算效率不受影响。对于多组分复杂滴定体系,该方法同样高效,只是涉及的数值计算稍显繁复,然而通过软件也能够快速完成。

参考文献

- [1] 赵藻藩. 化学通报, 1979, 2:58~63.
- [2] 王欢,李梦龙,周向葛.化学通报,2014,77(11):1138~1140.
- [3] 王运, 胡先文 主编. 无机及分析化学(第四版). 北京:科学出版社, 2016.
- [4] 胡育筑主编. 分析化学(第四版). 北京:科学出版 社, 2015.
- [5] 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.
- [6] 王玉枝, 张正奇 主编. 分析化学(第三版). 北京:科学出版社, 2016.
- [7] 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.
- [8] 武汉大学. 分析化学(第五版). 北京:高等教育出版社,2006.
- [9] 邵利民. 分析化学. 北京:科学出版社, 2016.
- [10] 邵利民. 大学化学, 2017, 32 (10): 52~60.