

单一金属离子配位滴定的终点误差分析及准确滴定条件初探

何兆龙, 陈辉东*

南京农业大学理学院, 江苏 南京

收稿日期: 2024年1月24日; 录用日期: 2024年2月22日; 发布日期: 2024年2月28日

摘要

本文从终点误差的原始定义出发, 详细推导出了单一金属离子的配位滴定一般性误差计算公式

$$TE\% \approx \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{K_f^{0'}(MY) \cdot c_M^{sp}/c^0}} \times 100\%, \text{ 并得出金属离子能被准确滴定的条件判别式 } \lg\left[c_M^{sp}/c^0 \cdot K_f^{0'}(MY)\right] \geq 6;$$

另外, 还从其他角度对终点误差判别式进行进一步合理化解读, 从而说明该判据的普遍适用性。最后应用该判据对实际的滴定问题作出简单化判定, 并给出滴定的具体条件。

关键词

配位滴定, 终点误差, 条件判据

The End Point Error Analysis about Complexometric Titration of a Single Metal Ion and Preliminary Investigation into Exact Titration Condition

Zhaolong He, Huidong Chen*

College of Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing Jiangsu

Received: Jan. 24th, 2024; accepted: Feb. 22nd, 2024; published: Feb. 28th, 2024

Abstract

Starting from the original definition about end point error, this article deduces in detail general

*通讯作者。

$$\text{也即 } [M]_{\text{sp}} = [Y']_{\text{sp}} \approx \sqrt{\frac{c_{\text{M}}^{\text{sp}} \cdot c^{\theta}}{K_{\text{f}}^{\theta}(\text{MY})}}$$

式中 c_{M}^{sp} , 表示计量点时金属离子的分析浓度, 且应该有

$$c_{\text{M}}^{\text{sp}} = \frac{c_0 V_0}{V_0 + V_{\text{sp}}}, \quad c^{\theta} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

我们先讨论滴定终点(ep)在化学计量点(sp)之后, 即 Y 过量的情形。此时溶液中 Y' 浓度应大于 M 浓度, 但溶液中 Y' 浓度不能都看成是 Y 过量所产生的。它应来自两部分: 一部分是 Y 真正滴过了的那部分; 另一部分则来自于配合物 MY 的微量解离, 这部分浓度应正好等于 M 浓度。所以终点时 Y 真正滴过量的浓度应为:

$$[Y']_{\text{ep,过量}} = [Y']_{\text{ep}} - [M]_{\text{ep}}$$

根据过量的 Y 浓度, 可求得终点误差(TE%)为:

$$\begin{aligned} \text{TE} \% &= \frac{\text{EDTA(Y)过量的毫摩尔数}}{\text{终点时金属离子M的总分析毫摩尔数}} \times 100\% \\ &= \frac{([Y']_{\text{ep}} - [M]_{\text{ep}}) \cdot (V_0 + V_{\text{ep}})}{c_{\text{M}}^{\text{ep}} \cdot (V_0 + V_{\text{ep}})} \times 100\% \\ &= \frac{[Y']_{\text{ep}} - [M]_{\text{ep}}}{c_{\text{M}}^{\text{ep}}} \times 100\% \end{aligned}$$

式中 c_{M}^{ep} , 表示终点时金属离子 M 的分析浓度。显然有

$$c_{\text{M}}^{\text{ep}} = \frac{c_0 V_0}{V_0 + V_{\text{ep}}}$$

因滴定终点离计量点很近, 即 $V_{\text{ep}} \approx V_{\text{sp}}$, 故而

$$c_{\text{M}}^{\text{ep}} \approx c_{\text{M}}^{\text{sp}}.$$

同样可推出, 如果滴定终点在计量点之前, 也应该是一样的结果。

从终点误差公式:

$$\text{TE} \% = \frac{[Y']_{\text{ep}} - [M]_{\text{ep}}}{c_{\text{M}}^{\text{ep}}} \times 100\%$$

可以看出, 当 Y 过量时, $[Y']_{\text{ep}} > [M]_{\text{ep}}$, TE% 为正值, 表明结果偏高; Y 不足时, $[Y']_{\text{ep}} < [M]_{\text{ep}}$, TE% 为负值, 表明结果偏低。

下面设滴定终点(ep)与化学计量点(sp)的 pM 值之差为 ΔpM , 即

$$\Delta \text{pM} = \text{pM}_{\text{ep}} - \text{pM}_{\text{sp}}$$

$$\therefore [M]_{\text{ep}} = [M]_{\text{sp}} \cdot 10^{-\Delta \text{pM}} \quad (1)$$

同理可得:

$$[Y']_{\text{ep}} = [Y']_{\text{sp}} \cdot 10^{-\Delta \text{pY}'} \quad (2)$$

我们知道

$$\lg K_{\text{f}}^{\theta}(\text{MY}) = \lg K_{\text{f}}^{\theta}(\text{MY}) - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$$

其中 $\alpha_{Y(H)}$ 是 Y 的酸效应系数(与溶液 pH 值有关)。由于终点和计量点很接近, 故酸度值应近似相等, 即

$$pH_{ep} \approx pH_{sp}$$

$$\therefore \alpha_{Y(H)}^{ep} \approx \alpha_{Y(H)}^{sp}$$

故

$$[K_f^{\theta'}(MY)]_{ep} \approx [K_f^{\theta'}(MY)]_{sp}$$

且由于:

$$[MY]_{ep} \approx [MY]_{sp}$$

所以

$$\frac{[MY]_{ep}}{[M]_{ep}[Y']_{ep}} \approx \frac{[MY]_{sp}}{[M]_{sp}[Y']_{sp}}$$

得到

$$\frac{[Y']_{sp}}{[Y']_{ep}} \approx \frac{[M]_{ep}}{[M]_{sp}}$$

将上式两边同时取负对数, 得到

$$\begin{aligned} pM_{ep} - pM_{sp} &\approx pY'_{sp} - pY'_{ep} \\ \Delta pM &\approx -\Delta pY' \end{aligned} \quad (3)$$

再结合前面计量点公式:

$$[M]_{sp} = [Y']_{sp} \approx \sqrt{\frac{c_M^{sp} \cdot c^{\theta}}{K_f^{\theta'}(MY)}} \quad (4)$$

把(1)~(4)式分别代入终点误差公式:

$$TE \% = \frac{[Y']_{ep} - [M]_{ep}}{c_M^{ep}} \times 100\%$$

并考虑到:

$$c_M^{ep} \approx c_M^{sp}$$

经整理, 最终得

$$TE \% \approx \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{K_f^{\theta'}(MY) \cdot c_M^{sp} / c^{\theta}}} \times 100\%$$

此即为林邦(Ringbom)终点误差公式。

在配位滴定中, 通常是采用指示剂来确定终点。在最好的情况下, 也即指示剂变色点与化学计量点完全一致时, 由于人眼判断颜色变化的局限性, 此时仍有可能造成 $\Delta pM = \pm(0.2 \sim 0.5)$ 单位的不确定性。若按最小的辨色误差 $\Delta pM = \pm 0.2$ 来考量, 通过查表可知

$$\begin{cases} 10^{0.2} - 10^{-0.2} = 0.954 \\ 10^{-0.2} - 10^{0.2} = -0.954 \end{cases}$$

将此代入林邦公式, 则有

$$|\text{TE}\%| \geq \frac{0.954}{\sqrt{K_f^\theta(\text{MY}) \cdot c_M^{\text{sp}}/c^\theta}} \times 100\%$$

考虑到分析化学的相对误差不得超过 $\pm 0.1\%$, 即

$$|\text{TE}\%| \leq 0.1\%$$

所以有

$$0.1\% \geq |\text{TE}\%| \geq \frac{0.954}{\sqrt{K_f^\theta(\text{MY}) \cdot c_M^{\text{sp}}/c^\theta}} \times 100\%$$

最终得到

$$c_M^{\text{sp}}/c^\theta \cdot K_f^\theta(\text{MY}) \geq 10^6$$

也即

$$\lg[c_M^{\text{sp}}/c^\theta \cdot K_f^\theta(\text{MY})] \geq 6.$$

其中 c_M^{sp} , 表示化学计量点时金属离子 M 的总分析浓度, $K_f^\theta(\text{MY})$ 是配合物 MY 的条件稳定常数。[2] 通常将该式作为判断金属离子能否被准确滴定的判别式。

3. 讨论

从林邦误差公式可以看出, 滴定误差与 $K_f^\theta(\text{MY})$ 及 c_M^{sp} 有关, $K_f^\theta(\text{MY})$ 越大, 被测离子在计量点时的分析浓度越高, 则滴定误差就越小。当然, 这种判断是有条件的: 如果允许误差比较大, 则 $\lg[c_M^{\text{sp}}/c^\theta \cdot K_f^\theta(\text{MY})]$ 可以小一点; 如果采用混合指示剂或应用光度滴定或电位滴定等仪器分析法来确定终点, 由于 ΔpM 可以变得很小, 则 $\lg[c_M^{\text{sp}}/c^\theta \cdot K_f^\theta(\text{MY})]$ 也可以再小一些。另外, ΔpM 越小, 即终点离化学计量点越近, 终点误差也越小。

如用等浓度的 EDTA 标准溶液滴定初始浓度为 $c_0 \text{ mol/L}$ 的金属离子 M, 则

$$c_M^{\text{sp}} = \frac{c_0(\text{M})}{2}$$

由于 $K_f^\theta(\text{MY})$ 一般比较大, 配位滴定中 EDTA 标准溶液及被测物浓度可配得稍稀, 一般为 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 所以 $c_M^{\text{sp}} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 故亦常用 $\lg K_f^\theta(\text{MY}) \geq 8$ 来判断配位滴定的可行性。[3]

当等浓度滴定时, 我们还可以用另外一种相对简单的方法推得准确滴定判别式。

设被测金属离子的初始浓度为 $c_0 \text{ mol/L}$, 且允许的终点误差为 $\pm 0.1\%$ 。则滴至终点时, 有

$$\begin{aligned} c(\text{MY}) &\geq 0.999 \times \frac{c_0(\text{M})}{2} \\ c(\text{M}) = c(\text{Y}') &\leq 0.001 \times \frac{c_0(\text{M})}{2} \end{aligned}$$

代入平衡关系式有:

$$\begin{aligned} K_f^\theta(\text{MY}) &= \frac{c(\text{MY})/c^\theta}{[c(\text{M})/c^\theta] \cdot [c(\text{Y}')/c^\theta]} \\ &\geq \frac{0.999c_0(\text{M})/2c^\theta}{[0.001c_0(\text{M})/2c^\theta]^2} = 2 \times 10^6 c^\theta / c_0(\text{M}) \end{aligned}$$

即

$$(c_0(\text{M})/2c^{\ominus}) \cdot K_f^{\ominus}(\text{MY}) \geq 10^6$$

由于是等浓度滴定, 所以有

$$c_{\text{M}}^{\text{sp}} = \frac{c_0(\text{M})}{2}$$

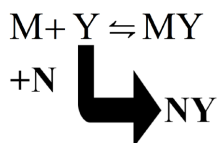
代入上面判别式, 有

$$(c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^{\ominus}) \cdot K_f^{\ominus}(\text{MY}) \geq 10^6$$

可见, 与前面推得的滴定判据完全一致。[1]

下面考虑复杂一点的情形。

如有多种金属离子(例如 M 和 N 两种离子, 且 $K_f^{\ominus}(\text{MY}) > K_f^{\ominus}(\text{NY})$) 共存于同一溶液, 则由于 EDTA(Y) 基本上与所有金属离子均可形成稳定的配位化合物, 这时如要对 M 进行准确滴定, 则 N 离子的干扰将变得不可忽略。那么此时该如何确定准确且选择性滴定 M 而不受 N 离子干扰的条件呢?



我们设 M 和 N 在 M 达化学计量点时的分析浓度分别为 c_{M}^{sp} 和 c_{N}^{sp} 。

考虑到混合离子选择性滴定的允许误差可以比较大, 令 $\Delta p\text{M} = \pm 0.2$, $|\text{TE}\%| \leq 0.3\%$, 则由林邦误差公式可获得:

$$0.3\% \geq |\text{TE}\%| \geq \frac{0.954}{\sqrt{K_f^{\ominus}(\text{MY}) \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^{\ominus}}} \times 100\%$$

即

$$\lg [K_f^{\ominus}(\text{MY}) \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^{\ominus}] \geq 5.$$

在上述准确度要求下, 假设 M 能够被选择性滴定(意即 N 离子不干扰主反应 $\text{M} + \text{Y} \rightleftharpoons \text{MY}$ 的进行, Y 和 N 的副反应可以被忽略。), 则 M 反应至化学计量点(sp)时, 有

$$c_{\text{M}}^{\text{sp}} \approx c(\text{MY})$$

而

$$c_{\text{N}}^{\text{sp}} \approx c(\text{N})$$

所以, M 被滴定至化学计量点时, 应有:

$$\begin{aligned} & \lg [K_f^{\ominus}(\text{MY}) \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^{\ominus}] \\ &= \lg \left[\frac{c(\text{MY})/c^{\ominus}}{c(\text{M})/c^{\ominus} \cdot c(\text{Y})/c^{\ominus}} \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^{\ominus} \right] \\ &= \lg \left[\frac{c(\text{MY})/c^{\ominus}}{c(\text{M})/c^{\ominus} \cdot c(\text{Y})/c^{\ominus} \cdot \alpha_{\text{Y}}} \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^{\ominus} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \lg \left[\frac{c(\text{MY})/c^\ominus}{c(\text{M})/c^\ominus \cdot c(\text{Y})/c^\ominus} \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^\ominus \right] - \lg \alpha_{\text{Y}} \\
 &= \lg \left[K_{\text{f}}^\ominus(\text{MY}) \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^\ominus \right] - \lg \alpha_{\text{Y}} \geq 5
 \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{Y}} &= \frac{c(\text{Y}) + c(\text{HY}) + \cdots + c(\text{H}_6\text{Y}) + c(\text{NY})}{c(\text{Y})} \\
 &= \frac{c(\text{Y}) + c(\text{HY}) + \cdots + c(\text{H}_6\text{Y})}{c(\text{Y})} + \frac{c(\text{Y}) + c(\text{NY})}{c(\text{Y})} - 1 \\
 &= \alpha_{\text{Y(H)}} + \alpha_{\text{Y(N)}} - 1
 \end{aligned}$$

如忽略酸效应, 只考虑干扰离子(N)副反应, 则

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{Y}} \approx \alpha_{\text{Y(N)}} &= \frac{c(\text{Y}) + c(\text{NY})}{c(\text{Y})} = 1 + \frac{c(\text{NY})}{c(\text{Y})} \\
 &= 1 + \frac{c(\text{NY})/c^\ominus}{c(\text{Y})/c^\ominus} = 1 + K_{\text{f}}^\ominus(\text{NY}) \cdot c(\text{N})/c^\ominus \\
 &\approx 1 + K_{\text{f}}^\ominus(\text{NY}) \cdot c_{\text{N}}^{\text{sp}}/c^\ominus = K_{\text{f}}^\ominus(\text{NY}) \cdot c_{\text{N}}^{\text{sp}}/c^\ominus
 \end{aligned}$$

合并上面两式可得:

$$\lg \left[K_{\text{f}}^\ominus(\text{MY}) \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^\ominus \right] - \lg \left[K_{\text{f}}^\ominus(\text{NY}) \cdot c_{\text{N}}^{\text{sp}}/c^\ominus \right] \geq 5$$

也即

$$\frac{K_{\text{f}}^\ominus(\text{MY}) \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^\ominus}{K_{\text{f}}^\ominus(\text{NY}) \cdot c_{\text{N}}^{\text{sp}}/c^\ominus} = \frac{K_{\text{f}}^\ominus(\text{MY}) \cdot c_0(\text{M})}{K_{\text{f}}^\ominus(\text{NY}) \cdot c_0(\text{N})} \geq 10^5$$

其中, $c_0(\text{M})$ 和 $c_0(\text{N})$ 分别是 M、N 的初始浓度;

或者写成,

$$\Delta \lg(K_{\text{f}}^\ominus \cdot c_0 / c^\ominus) \geq 5。$$

以上就是配位滴定的混合离子分别滴定判别式。它表示滴定体系满足该条件时, 只要有合适的指示剂, 那么在 M 离子的适宜酸度范围内, 都可以准确滴出 M 而 N 离子不加干扰, 此时终点误差 $|\text{TE}\%| \leq 0.3\%$ ($\Delta \text{pM} = \pm 0.2$)。[4]

如果误差要求更高, 和其他情况下一致, 即 $|\text{TE}\%| \leq 0.1\%$ ($\Delta \text{pM} = \pm 0.2$), 则同理可以得出混合离子 M、N 的分别滴定判别式为:

$$\frac{K_{\text{f}}^\ominus(\text{MY}) \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^\ominus}{K_{\text{f}}^\ominus(\text{NY}) \cdot c_{\text{N}}^{\text{sp}}/c^\ominus} = \frac{K_{\text{f}}^\ominus(\text{MY}) \cdot c_0(\text{M})}{K_{\text{f}}^\ominus(\text{NY}) \cdot c_0(\text{N})} \geq 10^6$$

即

$$\Delta \lg(K_{\text{f}}^\ominus \cdot c_0 / c^\ominus) \geq 6。$$

4. 结论

通过以上逻辑推导及展开性讨论, 我们可以获得在考虑酸效应条件下以及存在干扰离子 N 影响时, 单一金属离子 M 配位滴定的一般性误差计算公式 $\text{TE}\% \approx \frac{10^{\Delta \text{pM}} - 10^{-\Delta \text{pM}}}{\sqrt{K_{\text{f}}^\ominus(\text{MY}) \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}}/c^\ominus}} \times 100\%$ (林邦误差公式); 并得

出该金属离子 M 能够被准确滴定的条件判别式 $\lg\left[c_M^{\text{sp}}/c^\ominus \cdot K_f^\ominus(\text{MY})\right] \geq 6$, 此时终点误差应为 $|\text{TE}\%| \leq 0.1\%$ ($\Delta pM = \pm 0.2$)。

5. 应用

下面我们通过一个例子来说明配位滴定判别式 $\lg\left[c_M^{\text{sp}}/c^\ominus \cdot K_f^\ominus(\text{MY})\right] \geq 6$ 的具体应用。

【例】用 EDTA 测定某试液中 Ca^{2+} 的含量, 选择铬黑 T 作为指示剂。取试液 100.00 ml, 在合适的酸度下用 $0.005000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 标准溶液 23.45 ml 滴定至终点, 计算适宜滴定的最高酸度(即最低 pH 值)。

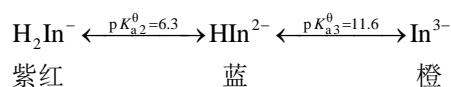
已知: $\lg K_f^\ominus(\text{CaY}) = 10.70$, 不同酸度下 EDTA 酸效应系数见下表 1:

Table 1. $\lg \alpha_{Y(\text{H})}$ of EDTA

表 1. EDTA 的 $\lg \alpha_{Y(\text{H})}$

pH	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5	11.0
$\lg \alpha_{Y(\text{H})}$	3.33	2.78	2.27	1.77	1.28	0.83	0.46	0.20	0.07

铬黑 T 在不同酸度下的颜色变化如下所示:



【解】: 对照滴定判据, 可知,

$$V_0 = 100.00 \text{ ml}, \quad c = 0.005000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \quad V_{\text{ep}} = 23.45 \text{ ml}$$

由于滴定终点(ep)与化学计量点(sp)很近, 故

$$V_{\text{sp}} \approx V_{\text{ep}} = 23.45 \text{ ml}$$

即

$$c_0(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_0 = cV_{\text{sp}} \approx cV_{\text{ep}}$$

其中, $c_0(\text{Ca}^{2+})$ 为试液中 Ca^{2+} 的初始浓度, 所以有

$$\begin{aligned} c_M^{\text{sp}} &= \frac{c_0(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_0}{V_0 + V_{\text{sp}}} \approx \frac{cV_{\text{ep}}}{V_0 + V_{\text{ep}}} \\ &= \frac{0.005000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 23.45 \text{ ml}}{100.00 \text{ ml} + 23.45 \text{ ml}} \\ &= 0.0009498 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

代入金属离子的滴定判别式 ($\lg\left[K_f^\ominus(\text{MY}) \cdot c_M^{\text{sp}}/c^\ominus\right] \geq 6$), 得

$$\lg K_f^\ominus(\text{MY}) \geq 6 - \lg(0.0009498) = 9.02$$

再结合前面的公式:

$$\lg K_f^\ominus(\text{MY}) = \lg K_f^\ominus(\text{MY}) - \lg \alpha_{Y(\text{H})}$$

得

$$\lg \alpha_{Y(\text{H})} = \lg K_f^\ominus(\text{MY}) - \lg K_f^\ominus(\text{MY}) \leq 10.70 - 9.02 = 1.68$$

查表, 要使 $\lg \alpha_{Y(H)} \leq 1.68$, 则 pH 值必须大于 8.5。再结合指示剂铬黑 T 的使用 pH 值区间(6.3~11.6), 所以我们最终得出: 适宜滴定的最高酸度应为 $\text{pH} > 8.5$ 。进一步可确定最低 pH 值应为 8.6 (此时 $\lg \alpha_{Y(H)} = 1.67$)。[4]

根据以上判别式 $\lg [c_M^{sp}/c^0 \cdot K_f^0(MY)] \geq 6$ 的严密推导过程, 我们针对本问题(不同浓度条件下的配位滴定)的实验条件可最终确定如下: 适宜滴定的最高酸度应控制在 pH 值不得低于 8.6 条件下。在此酸性条件下滴定 Ca^{2+} 浓度, 可使分析结果的准确性控制在终点误差 $|\text{TE}\%| \leq 0.1\%$ ($\Delta \text{pM} = \pm 0.2$) 范围内, 从而达到分析化学对准确度的一般性要求。而 $\text{pH} < 8.6$ 条件下的任何滴定均达不到该准确性要求。

参考文献

- [1] 兰叶青. 无机及分析化学[M]. 第 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2019.
- [2] 武汉大学. 分析化学[M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1982.
- [3] 赵士铎. 定量分析[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1996.
- [4] 武汉大学. 分析化学: 上册[M]. 第 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2016.