



三．滴定分析可行性判据

实施滴定时是要观察终点，即使指示剂的理论变色点与化学计量点一致，由于人的眼睛观察颜色时有 $\pm 0.2 - \pm 0.3$ 个单位的 ΔpI 不确定性，由此引起的随机误差根据对精度的要求可分为两个等级，即精密分析： $TE \leq 0.001$ ，工业分析： $TE \leq 0.01$ 。可行性判据是根据这两种要求由林邦公式得到的，以方差形式进行讨论。

$$TE = \pm \frac{[D]_{eq} (10^{0.2} - 10^{-0.2})}{c_{D,eq}}$$

判据为

$$\frac{c_{D,eq}^2}{[D]_{eq}^2} \geq \frac{(10^{0.2} - 10^{-0.2})^2}{TE^2}$$

或

$$\frac{c_{D,eq}^2}{[D']_{eq}^2} \geq \frac{(10^{0.2} - 10^{-0.2})^2}{TE^2}$$

沉淀滴定
$$TE = \frac{\sqrt{K_{sp}} (10^{-0.2} - 10^{0.2})}{c_{D,eq}}$$

精密分析 $TE = 0.001$,
$$\frac{c_{D,eq}^2}{K'_{sp}} \geq \frac{0.91}{10^{-6}} = 1 \times 10^6$$

工业分析 $TE = 0.01$,
$$\frac{c_{D,eq}^2}{K'_{sp}} \geq \frac{0.91}{10^{-4}} = 1 \times 10^4$$

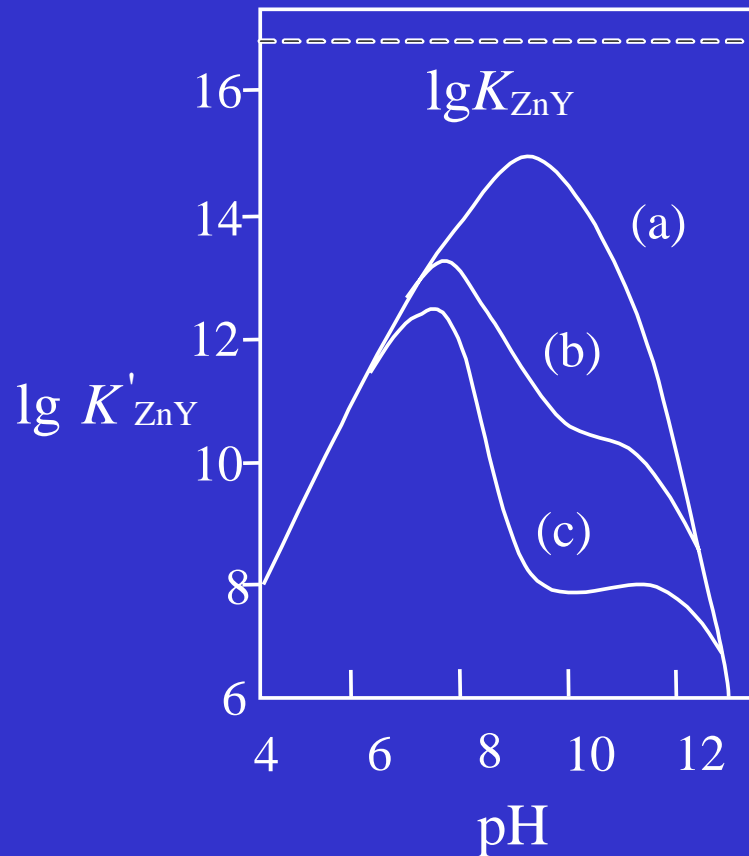
络合滴定
$$TE = \frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{(\beta'_{MY} \times c_{D,eq})^{1/2}}$$

精密分析
$$\beta'_{MY} \cdot c_{M,eq} \geq \frac{0.91}{10^{-6}} = 1 \times 10^6$$

工业分析
$$\beta'_{MY} \cdot c_{M,eq} \geq \frac{0.91}{10^{-4}} = 1 \times 10^4$$

络合滴定的酸度

络合滴定受酸效应、络合效应影响， $\lg K'_{MY}$ 往往出现最大值，根据判据有一个酸度范围。如 EDTA 滴定 Zn^{2+} ， $\lg K'_{ZnY}$ 与 pH 的关系如图所示。



最高酸度 $pH = 4$

最低酸度 $pH = 12$ (有 NH_3 存在)

实际滴定时使指示剂变色点与计量点一致，有一个最佳酸度。

精密滴定的要求 $c\beta' \geq 10^6$, 当 $c_{M,eq} = 0.01 \text{ mol/L}$

则 $\beta' \geq 10^8$

$\lg \beta' = \lg \beta - \lg \alpha_{Y(H)}$, $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg \beta - 8$ 所对应的 pH 为最高酸度 , 金属离子形成氢氧化物沉淀所对应的 pH 值为最低酸度。

上例中 , 最高酸度 $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg \beta - \lg \beta' = 16.5 - 8 = 8.5$

对应 pH = 4.0

$$\text{最低酸度 } [\text{OH}] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{Zn}]}} = \sqrt{\frac{10^{-16.92}}{0.02}} = 10^{-7.61}$$

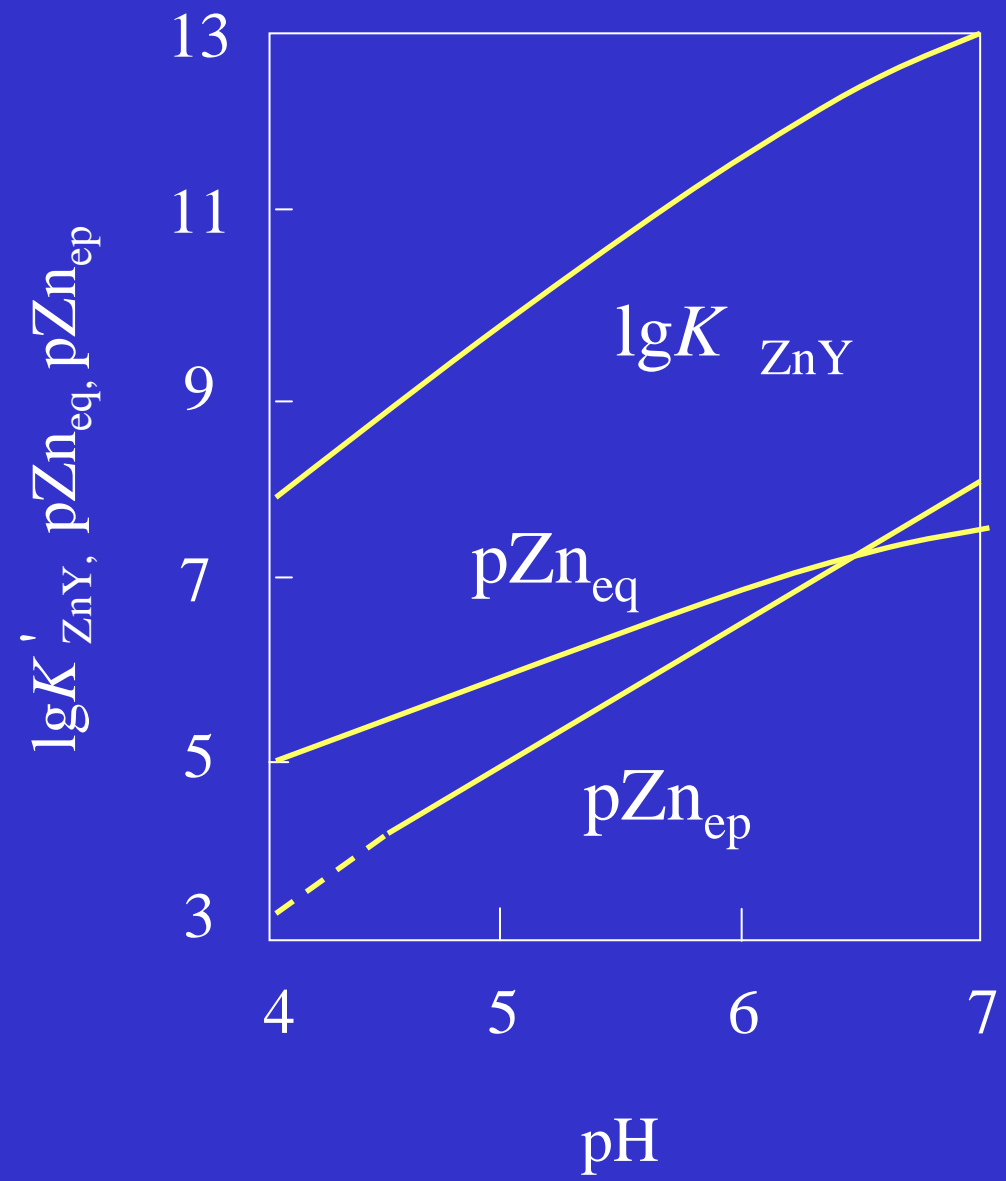
对应 pH = 6.4

有辅助络合剂存在 , 最低酸度可达 pH = 12。

最佳酸度 $pZn_{eq} = pZn_{ep}$, 由作图求出。

pH	4.0	5.0	6.0	7.0
$\lg \alpha_{Y(H)}$	8.4	6.4	4.6	3.3
$\lg \beta'$	8.1	10.1	11.9	13.2
pZn_{eq}	5.0	6.0	7.0	7.6
pZn_{ep}	3.3	4.8	6.5	8.0
TE (%)	-5	-0.2	-0.01	+0.01

pZn_{eq} 、 pZn_{ep} 与 pH 关系是两条曲线，其交点即为最佳酸度，pH=6.5



四、混合离子的滴定

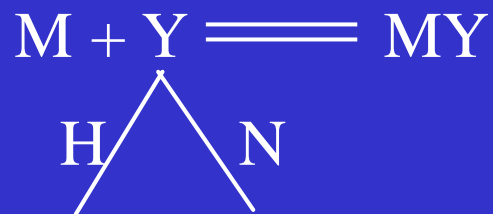
M、N 共存时有两个问题；

1. β_{MY} 与 β_{NY} 相差多大可分步滴定（滴定 M）

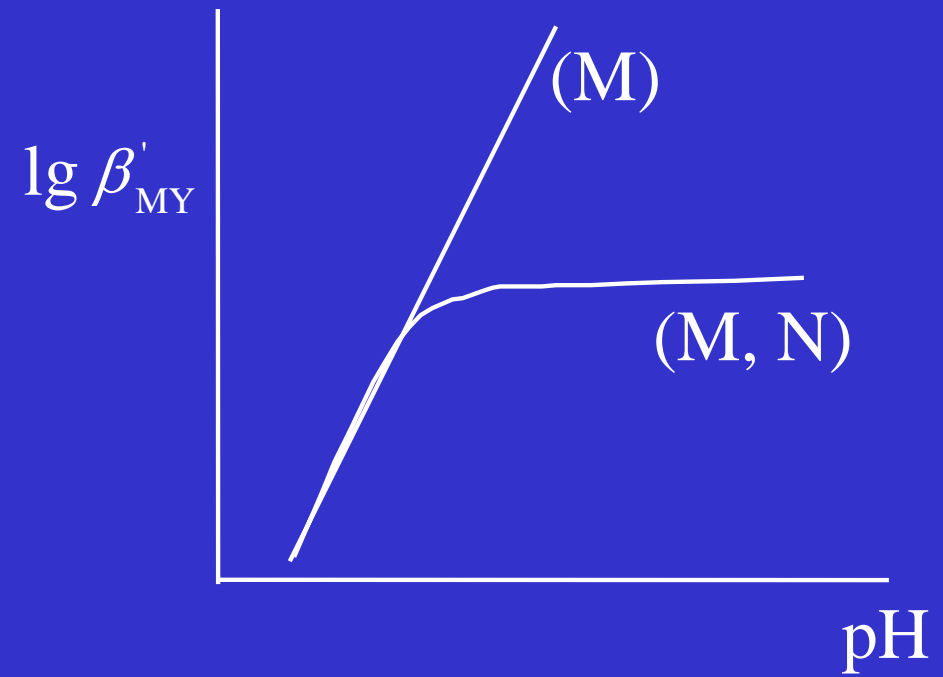
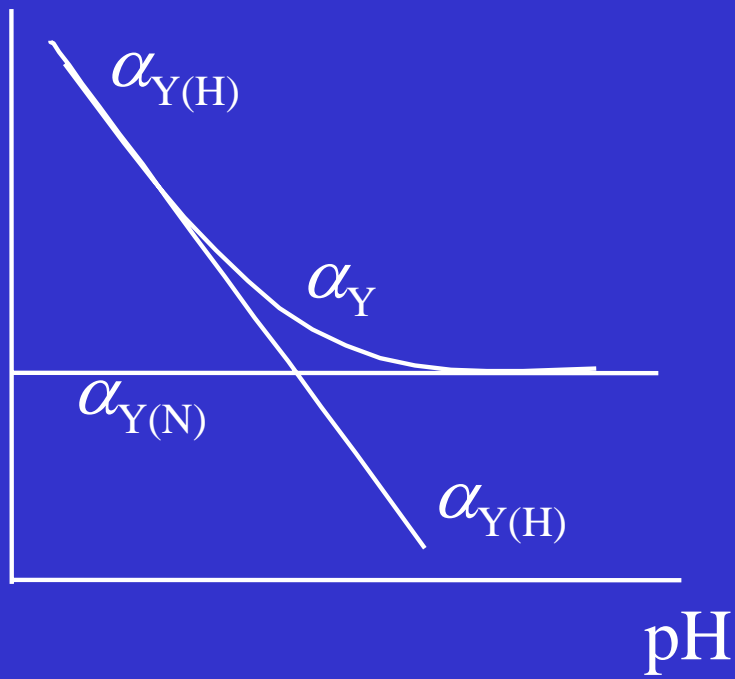
2. 如何实现分步滴定和连续滴定

控制酸度分步滴定
加掩蔽剂

将 N 与 Y 的反应作为副反应来处理



α_Y 、 β'_{MY} 与 pH 的关系如下图所示：



当 $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}$ 时 ,

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(N)} = 1 + [N]\beta_{NY} \approx c_N \beta_{NY}$$

$$\beta'_{MY} = \frac{\beta_{MY}}{\alpha_Y} = \frac{\beta_{MY}}{c_N \beta_{NY}}$$

准确滴定 M 的条件是 $c_M \beta'_{MY} \geq 10^6$

故 $\frac{c_M \beta_{MY}}{c_N \beta_{NY}} \geq 10^6$ 是分步滴定的判据

混合离子滴定的最高酸度可调至使 $\beta'_{MY}c_M = 10^6$ 对应的 pH 值。若羟基合物均可溶，则

$$\alpha_{Y(H)} = \alpha_{Y(N)} = 1 + [N]\beta_{NY}$$

对应的 pH 为掩蔽滴定 M 的最低酸度，而 M 形成氢氧化物沉淀的酸度则称选择滴定最低酸度。

M 离子滴定完了，N 能否继续滴定以及酸度范围，与单独滴定 N 一样。

判别式 $\frac{c_{N,eq2}^2}{[N']_{eq2}^2} = c_{N,eq2}\beta'_{NY} \geq 10^6$

精密分析

$$\frac{c_{N,eq2}^2}{[N']_{eq2}^2} = c_{N,eq2}\beta'_{NY} \geq 10^4$$

工业分析

例 0.02 mol/L EDTA 滴定 0.02 mol/L Bi³⁺、Pb²⁺混合溶液，如何分步滴定和连续滴定？

解： $\frac{\beta_{\text{BiY}}c}{\beta_{\text{PbY}}c} = \frac{10^{27.94} \times 0.01}{10^{18.04} \times 0.01} > 10^6$ ，可在 Pb²⁺存在下滴定 Bi³⁺。

最高酸度 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg \beta_{\text{BiY}} - 8 = 19.9$ ，pH = 0.7

选择滴定最低酸度 pH = 2

掩蔽滴定最低酸度 $\alpha_{\text{Y(H)}} = \alpha_{\text{Y(Pb)}} = 10^{18.04} \times 0.01 = 10^{16.04}$ pH = 1.4

Bi³⁺易水解，通常在 pH = 1 时滴定。

滴 Pb²⁺ $\beta'_{\text{PbY}}c_{\text{Pb,eq}} = 10^6 \Rightarrow \beta'_{\text{PbY}} = 10^8$

最高酸度 $\alpha_{\text{Y(H)}} = \frac{10^{18.04}}{10^8} = 10^{10.04}$ pH = 3.2

最低酸度 $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Pb}]}} = \sqrt{\frac{10^{-14.93}}{0.02}} = 10^{-6.62}$ pH = 7.38

通常使用二甲酚橙作指示剂，pH 选在 4~5。

例 0.02 mol/L EDTA 滴同浓度 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 混合物中 Pb^{2+} 的酸度范围、滴定随机误差。

$$\frac{\beta_{\text{PbY}}c_{\text{Pb}}}{\beta_{\text{CaY}}c_{\text{Ca}}} = \frac{10^{18} \times 0.02}{10^{10.7} \times 0.02} > 10^6 \quad \text{可分步滴 Pb}$$

最高酸度 $\alpha_{\text{Y(H)}} = \lg \beta_{\text{PbY}} - 8 = 18.04 - 8 = 10.04 \quad \text{pH} = 3.2$

掩蔽滴定最低酸度 $\alpha_{\text{Y(H)}} = \alpha_{\text{Y(Ca)}} = \beta_{\text{CaY}}c_{\text{Ca,eq1}} = 10^{10.7} \times 0.01 = 10^{8.7} \quad \text{pH} = 3.9$

选择滴定最低酸度

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Pb}]}} = \sqrt{\frac{10^{-14.9}}{0.02}} = 10^{6.62} \quad \text{pH} = 7.38$$

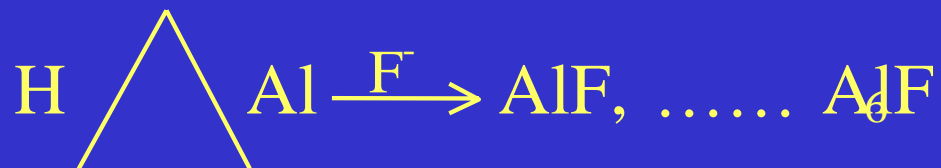
$$\lg K'_{\text{PbY}} = \lg K_{\text{PbY}} - \lg \alpha_{\text{Y(Ca)}} = 18.0 - 8.7 = 9.3$$

$$\text{TE} = \frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{(10^{-2} \times 10^{9.3})^{1/2}} = 10^{-3.67} = 0.02\%$$

如果 β 值相差不大，可加入 X， $\alpha_{\text{M(X)}}$ 与 $\alpha_{\text{N(X)}}$ 不同，而使 β'_{MY} 与 β'_{NY} 相差变大，达到分步滴定的目的。

例 pH = 5.5, 0.02 mol/L EDTA滴同浓度 Zn, Al 中 Zn。KF 掩蔽 Al, 终点 $c_F = 10^{-2}$, $pZn_{ep} = 5.7$, 计算 TE。

解 $Zn + Y \rightleftharpoons ZnY$



$$\lg \alpha_{Y(H)} = 5.5, \quad [F^-] = c_F \delta_0 = c_F = 0.01$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{Al(F)} &= 1 + [F^-] \beta_1 + [F^-]^2 \beta_2 + \dots + [F^-]^6 \beta_6 \\
 &= 1 + 10^{-2+6.13} + 10^{-4+11.15} + 10^{-6+15} + 10^{-8+17.75} \\
 &\quad + 10^{-10+19.37} + 10^{-12+19.00} \\
 &= 10^{9.0} + 10^{9.75} + 10^{9.37} = 10^{10.0}
 \end{aligned}$$

$$[Al] = \frac{c_{Al}}{\alpha_{Al(F)}} = \frac{0.01}{10^{10}} = 10^{-12}$$

$$\alpha_{Y(Al)} = 1 + [Al]\beta_{AlY} = 1 + 10^{-12} \cdot 10^{16.3} = 10^{4.3}$$

$$\alpha_{Y(H)} > \alpha_{Y(Al)} \quad \alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(Al)} - 1 = 10^{5.53}$$

$$\text{或} \quad \alpha_Y = \alpha_{Y(H)} = 10^{5.5}$$

$$\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_Y = 16.5 - 5.5 = 11.0$$

$$pZn_{eq} = \frac{1}{2} \times (11 + 2) = 6.5 \quad \Delta pZn = 5.7 - 6.5 = -0.8$$

$$TE = \frac{10^{-0.8} - 10^{0.8}}{(10^{-2} \times 10^{11})^{1/2}} = -\frac{10^{0.8}}{10^{4.5}} = -10^{-3.7} = -0.02\%$$

例 0.02mol/L Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 共存，用 EDTA 滴定，KI 掩蔽 Cd^{2+} ，终点时 $[I] = 1.0$ ， $pH = 5.0$ ， $pZn_{ep} = 4.8$ ，计算 TE。

$$\text{解：} \alpha_{Cd(I)} = 1 + 10^{2.1} + 10^{3.43} + 10^{4.49} + 10^{5.41} = 10^{5.46}$$

$$[Cd] = \frac{c_{Cd}}{\alpha_{Cd(I)}} = \frac{0.01}{10^{5.46}} = 10^{-7.46}$$

$$\alpha_{Y(Cd)} = 1 + [Cd]\beta_{CaY} = 1 + 10^{-7.46} \cdot 10^{16.46} = 10^{9.0} > \alpha_{Y(H)} = 10^{6.45}$$

$$\lg K'_{ZnY} = 16.5 - 9.0 = 7.5$$

$$pZn_{eq} = \frac{1}{2} \times (7.5 + 2) = 4.8$$

$$TE = \pm \frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{(10^{-2} \times 10^{7.5})^{1/2}} = 0.2\%$$

小结：

判别式

$$\frac{c_{D,eq}^2}{[D']_{eq}^2} \geq 10^6 \text{ 或 } 10^4 \quad \frac{c_{D,eq}^2}{K'_{sp}}, \quad c_{M,eq} \beta'_{MY}, \quad \frac{c_M \beta'_{MY}}{c_N \beta'_{NY}}$$

滴定曲线

$$\theta < 1, [D'] = \frac{c_D^0 (1 - \theta)}{1 + \theta}; \quad \theta > 1, [T'] = \frac{c_T^0 (\theta - 1)}{1 + \theta}$$

滴定突跃

$$|y| = \frac{0.001 c_{D,eq}}{2[D']_{eq}} \quad \Delta pI_{0.001} = \frac{\sinh^{-1}(y)}{2.303}$$

滴定误差

$$TE = \pm \frac{[D']_{eq} (10^{\Delta pI} - 10^{-\Delta pI})}{c_{D,eq}}$$

