

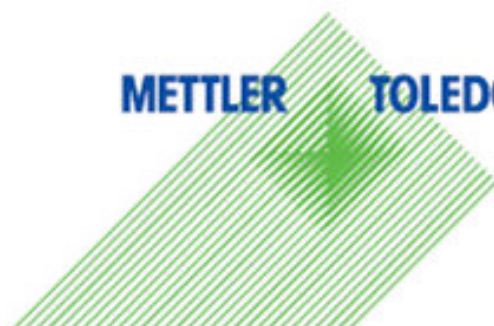
# Basics of Titration



Titration Theory

滴定基础

METTLER TOLEDO



# 滴定基础

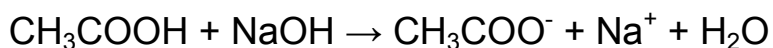
# 目录

1. 滴定的定义.....	4
2. 历史发展.....	5
3. 滴定理论.....	6
3.1 化学反应类型.....	6
3.2 滴定剂的添加.....	7
3.3 指示原理.....	7
3.4 终点滴定、等当点滴定.....	9
3.5 使用领域.....	11
3.6 滴定的优势.....	12
4. 自动滴定仪.....	13
4.1 定义.....	13
4.2 自动滴定仪工作原理.....	13
4.3 滴定剂的添加.....	14
4.4 获取测量值.....	15
4.5 评估原则.....	17
5. 如何得到最好的滴定结果.....	21
5.1 准确性、精密性和真实性.....	23
5.2 误差的类型.....	25
5.3 工作的最佳方法.....	26
5.4 试剂处理.....	28
5.5 电极处理和维护.....	30
5.6 温度对结果的影响.....	30
5.7 仪器保养与维护.....	31
5.8 样品处理.....	32
5.9 总结.....	33
6. 化学背景.....	34
6.1 摩尔.....	34
6.2 化学计量反应.....	35
6.3 滴定剂的浓度.....	35
6.4 滴定的化学原理.....	36
6.5 水的离子积.....	37
6.6 酸和碱的强度.....	38
6.7 非水溶剂中的酸和碱.....	38
7. 词汇表.....	40
8. 文献.....	41

这本手册是关于滴定理论和实践的介绍。不同类型的滴定都配有插图以及工作原理的解释，以便于大家理解滴定；并列出了进行正确滴定的所有必需注意的事项，以得到可靠的结果。手册中还详细描述了常见的误差来源，并指出了避免这些误差的预防措施。最后简明介绍了与滴定相关的化学知识。

## 1. 滴定的定义

滴定是一种分析技术，用于定量测定样品中溶解的特定物质（被分析物），通过向样品中添加已知浓度的试剂（滴定剂），根据滴定剂和被测物之间发生完全的化学反应，来确定被测物的含量。例如，用氢氧化钠（NaOH）滴定醋酸（CH<sub>3</sub>COOH）：



被分析物                  滴定剂                  反应产物

添加滴定剂直到反应完全。为了便于确定终点，滴定反应的终点必须容易被观测，因此反应必需通过适当的技术监测（指示），例如电位法（通过电极测量电位）或使用指示剂。

通过测定滴定剂消耗的体积，根据化学计量法计算出被分析物的含量。滴定反应必须是**快速的、完全的、明确的、可观测的**。

## 2. 历史发展

### 经典方法

滴定作为一种经典的分析技术被广泛使用。最早，滴定剂通过带有刻度的玻璃管（滴定管）添加并记录消耗的体积，手动调节旋塞开关来控制滴定剂的添加量，当反应进行到终点时，指示剂颜色发生变化。

起初只能进行那些到终点有颜色变化的滴定，后来的滴定可以人为加入指示剂。结果的精确性主要靠化学师的技术能力，尤其是辨别不同颜色的能力。

### 近代方法

滴定经历了一次重大的发展：从手动加液，到后来的通过马达驱动活塞滴定管，使滴定剂添加的准确性和重复性更好；电位电极取代了指示剂，大大提高了结果的重现性和准确性。相对于指示剂变色的方式，对电位-滴定剂体积做曲线图，通过数学模型评估滴定曲线得到的结果，更真实的反映了化学反应的过程。通过微处理器，可以自动控制和评估滴定过程，这是实现全自动化过程中的重要一步。

### 现代方法

滴定仪的发展还在持续，现代的滴定仪（例如：超越系列滴定仪）在滴定过程中增加了简便的操作方式，提高了仪器的工作效率和安全性：

- 直观的触摸屏界面：只需“一键”进行滴定
- 智能识别滴定管，支持热插拔
- 智能电极（DGi 1xx 和 DMi 1xx）：自动识别和读写电极芯片中的数据
- 个性化彩色桌面，灵活的用户管理系统
- 模块化设计，可以根据不同的需求进行功能组合
- 自动进样器可以满足大量样品测试的需求
- 灵活的方法编辑，通过自由组合单个的方法功能（如：“馈液”、“搅拌”、“滴定”、“计算”）实现全自动的方法序列
- LabX Titrator 电脑软件，可以执行滴定控制、方法编辑、数据保存和管理，并具有审计跟踪功能，记录所有安装、准备及分析过程的情况



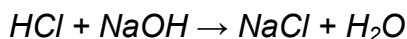
图 1：T90 超越系列滴定仪连接 2 个 Rondo20 自动进样器

### 3. 滴定理论

#### 3.1 化学反应类型

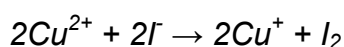
用于滴定分析的化学反应可以根据不同的过程监测方式，可以分成以下几种类型：

**酸/碱反应：**



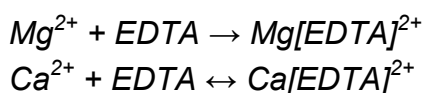
例如： 葡萄酒、牛奶、番茄酱中的酸含量  
包括 HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**氧化还原反应：**



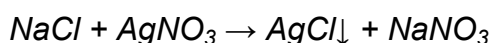
例如： 铜含量  
镍、铬电镀液

**络合反应：**

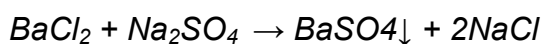


例如： 水的总硬度（钙镁离子）  
牛奶和奶酪中钙的含量  
水泥分析

**沉淀反应：**

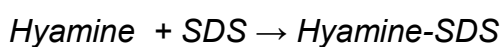


例如： 薯片、番茄酱和食物中盐（NaCl）的含量  
硬币中银的含量



例如： 矿泉水中硫酸盐的含量  
电镀液中硫酸盐的含量

**胶体沉淀反应：**



例如： 洗涤剂、洗衣粉或沐浴露中阴离子表面活性剂的含量

## 3.2 滴定剂的添加

### 容量法

容量法滴定是通过外部滴定管向样品中加入滴定剂，并记录滴定剂的消耗体积。

### 库仑法

库仑法滴定中滴定剂是在滴定杯中通过电化学方法电解产生的。也就是样品溶液中已经存在有滴定剂的前体，在分析开始前将滴定剂前体电解转化为滴定剂，再与被分析物进行反应。

库仑法滴定主要用于卡尔菲休水分测定，测量低水分含量的样品，通常含水量小于50~100ppm（0.005~0.01%）。

## 3.3 指示原理

滴定可以根据化学反应和指示原理分类：

指示	反应类型	电极
电位测定法： 通过测量相对于参比电极的电位（mV）， 得到溶液浓度	水相酸/碱滴定： • 酸和碱溶液	DG(i)111-SC DGi101-SC DGi102-Mini
	比较复杂的水相酸/碱滴定： • 电镀槽液中的混合酸	DGi112-Pro
	非水相酸/碱滴定： • 测定药物成分的含量 • 油中酸值/碱值测定	DG(i)113-SC
	含有蛋白质、硫化物或粘性样品的酸/碱滴定	DGi114-SC
	低电导率或食品类样品水相酸/碱滴定： • 果蔬汁、葡萄酒、牛奶、食醋中的酸含量	DGi115-SC
	易燃样品非水相酸/碱滴定： • 多元醇的酸/碱度	DGi116-Solvent
	水相酸/碱滴定，同时测量 pH 和温度： • 雨水或生活用水的 pH、酸度、碱度	DGi117-Water
	氧化还原滴定： • 硫酸铈中过氧化物含量 • 碘化钾返滴定电镀槽液中次磷酸含量	DM(i)140-SC DMi101-Mini
	恒 pH 条件下的氧化还原滴定： • 溴酸盐法、碘量法、铈量法测定药物	DMi147-SC



	成分的含量	
	沉淀滴定： <ul style="list-style-type: none"> <li>番茄酱中的盐含量</li> <li>合金中的银含量</li> <li>油品中的硫醇/硫化物含量</li> </ul>	DM(i)141-SC DM(i)102-Mini DM405-SC
	沉淀滴定： <ul style="list-style-type: none"> <li>原油中氯离子含量</li> </ul>	DMi145-SC
	恒 pH 条件下的沉淀滴定： <ul style="list-style-type: none"> <li>生理盐水中的氯离子含量</li> </ul>	DMi148-SC
	表面活性剂的沉淀滴定： <ul style="list-style-type: none"> <li>液体洗涤剂中的阴离子表面活性剂含量</li> <li>非离子表面活性剂</li> </ul>	DS500
	表面活性剂的两相沉淀滴定： <ul style="list-style-type: none"> <li>冷冻液、润滑油以及化妆品中的阴离子/阳离子表面活性剂含量</li> </ul>	DS800-TwoPhase
<b>恒电压法：</b> 用具有恒定电流的测量电极测电位 (mV) 得到溶液的浓度	卡尔菲休： <ul style="list-style-type: none"> <li>黄油中的水</li> <li>原油或汽油中的水</li> </ul> 溴数或修指数： <ul style="list-style-type: none"> <li>汽油中的溴数或修指数</li> </ul>	D143-SC
<b>恒电流法：</b> 用具有恒定电压的测量电极测电流 (μA) 得到溶液的浓度	伏安法滴定： <ul style="list-style-type: none"> <li>二价铁测定</li> <li>维生素 C 测定</li> </ul>	DM143-SC
<b>光度法：</b> 用光度电极测加入指示剂或浑浊样品溶液的电位 (mV) 或透光率 (%T)	络合滴定： <ul style="list-style-type: none"> <li>水的总硬度</li> <li>电镀槽液中镍的含量</li> </ul> 浊度滴定： <ul style="list-style-type: none"> <li>根据 Epton 离子活性剂定量法进行两相表面活性剂滴定</li> </ul>	DP5 Phototrode™
<b>电导法：</b> 连接到超越系列滴定仪电导板的电导电极测量滴定过程中电导率的变化	电导滴定： <ul style="list-style-type: none"> <li>根据 IP400 测定油品中的碱值</li> <li>钡沉淀法测定硫酸盐含量</li> </ul>	InLab®717 InLab®718

根据滴定剂添加和测量技术的不同，归纳如下：

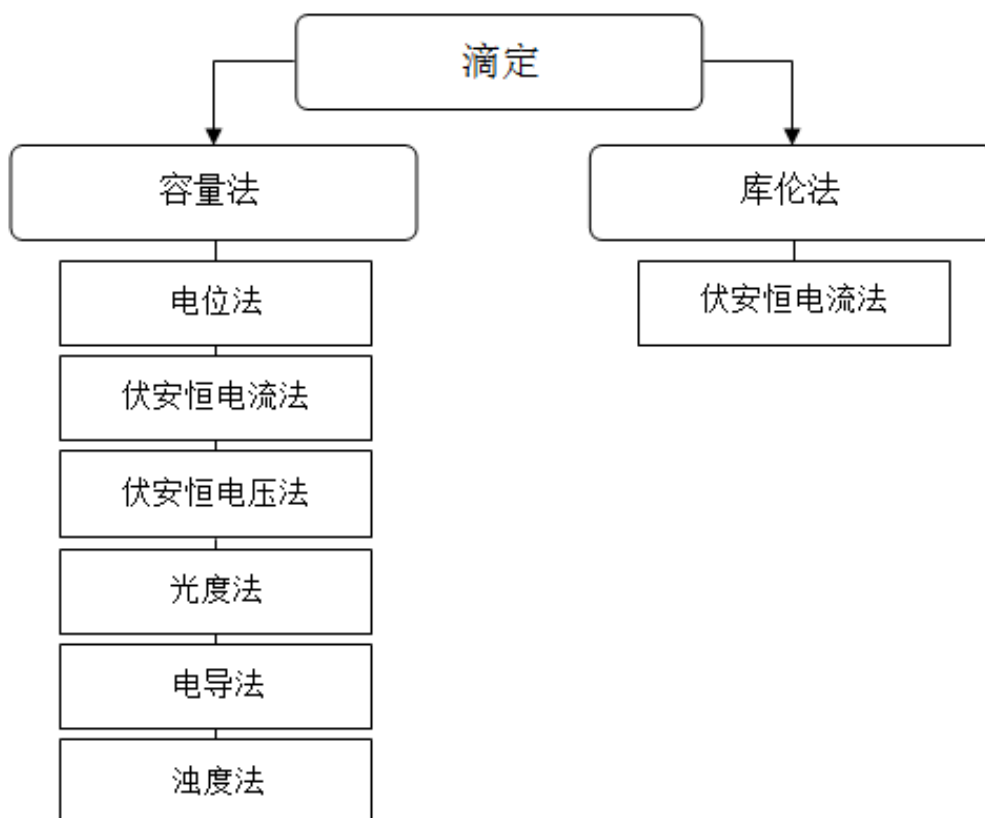


图 2：滴定技术一览

### 3.4 终点滴定、等当点滴定

滴定分为两种模式：终点滴定和等当点滴定。

#### 终点滴定（EP: Endpoint）

传统滴定方式就是终点滴定模式：添加滴定剂至指示剂颜色发生变化，计为终点。对于自动滴定仪，终点值是在方法中预先设置的，例如  $\text{pH} = 8.2$  或  $E = 100 \text{ mV}$ 。

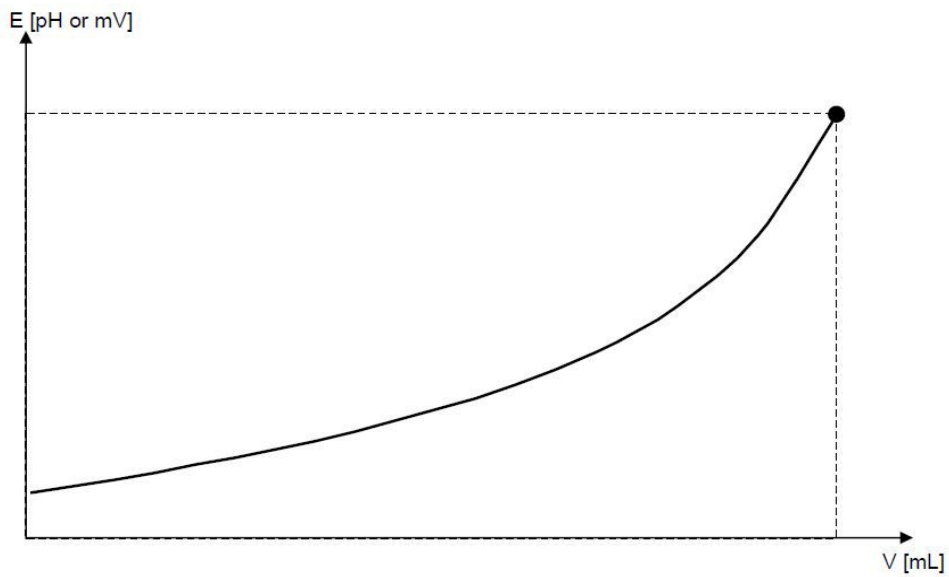


图 3：终点滴定曲线

### 等当点滴定 (EQP: Equivalence Point)

这种类型的滴定是：滴定剂与被测物按等物质的量（等当量）完全反应，在滴定曲线上表现为突跃点。绝大多数滴定使用这个模式。

二维滴定曲线的横坐标是滴定剂的消耗体积（mL），纵坐标可以是 pH、电位（mV）、相对透光率（%T）、相对吸光度（A）、电流（I）、温度（T），等等。

记录在等当点处滴定剂消耗的体积，通过计算与样品发生化学反应的滴定剂消耗量，得到样品的含量。

滴定仪是通过特殊的数学算法得到每一个测量点，将它们用线连接，得到滴定曲线，等当点就可以从这个曲线上计算得到。

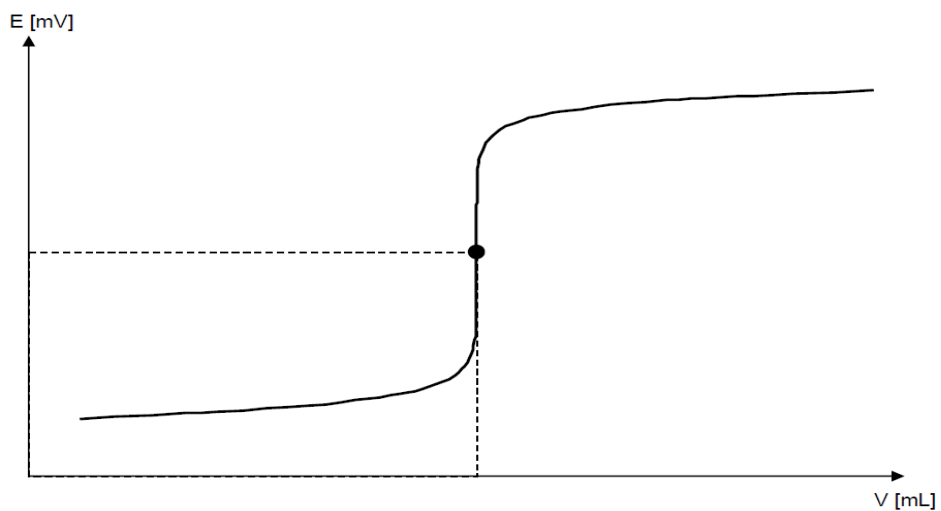


图 4：等当点滴定曲线

### 3.5 使用领域

滴定是一种被广泛应用的分析技术，下面这些领域都用到了滴定：

农业	医学
航空	军火
建筑材料	采矿
汽车制造	石油工业
陶瓷	包装材料
化学工业	油漆、涂料
煤炭制品	造纸、纸浆
涂层	石油
化妆品	医药
洗涤剂	摄影、拍照
制药	塑料制品
电子工业	打印、出版
电镀	电缆
能源	橡胶
爆炸物	肥皂
食品	粘土、水泥
玻璃	纺织业
政府部门	烟草工业
卫生	大学、学院
皮革	水
仪器	沸石

### 3.6 滴定的优势

为什么滴定会在世界上各个实验室被普遍使用：

- 滴定是一种定量分析技术
- 快速
- 精确
- 可以实现高度自动化
- 相对于更高精尖的技术，滴定分析的性价比更高
- 对操作人员的要求相对较低，不需要使用技术熟练或充分培训过的人员
- 不需要非常专业的化学知识

## 4. 自动滴定仪

### 4.1 定义

滴定仪是可以自动实现所有滴定过程的仪器，包括：滴定剂的添加、监控反应（采集信号）、识别终点、数据存储、计算结果并保存。

### 4.2 自动滴定仪工作原理

对于不同品牌和型号的自动滴定仪，都遵循相同的操作过程。这个过程执行并重复多次，直到达到滴定反应的等当点（滴定循环）。

下图显示滴定循环可以大致分成 4 部分，每一个部分都根据具体的滴定应用方法定义了不同的参数（例如：搅拌速度）。

更复杂的应用需要更多步骤，比如返滴定中预先添加辅助溶剂，溶解样品，调整初始 pH 值等等。这些步骤及其参数被定义在滴定方法中，被滴定仪调用。

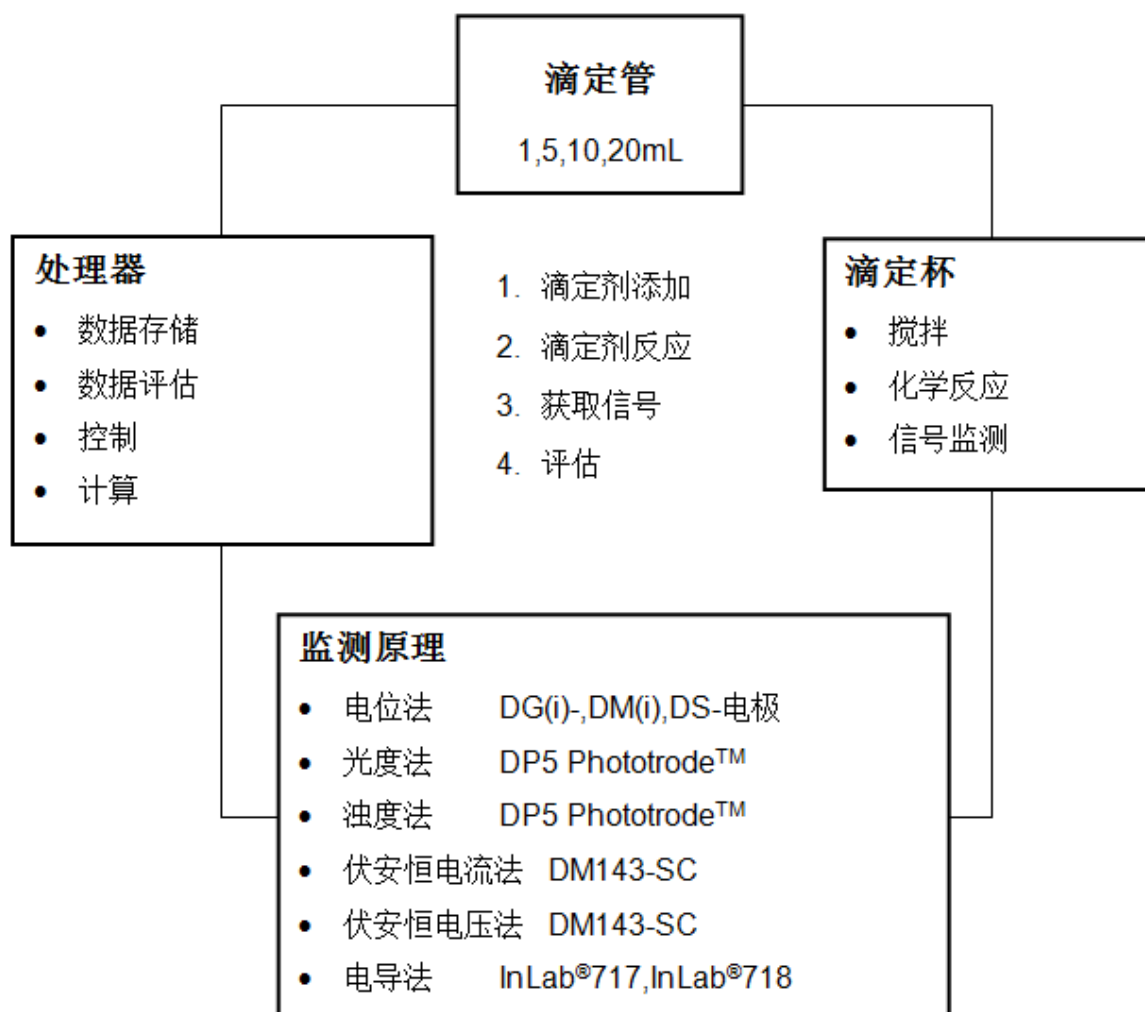


图 5：滴定仪方法不同步骤的图示

### 4.3 滴定剂的添加

滴定过程中，向样品中加入滴定剂，并同时监测反应。这样的滴定剂添加方式有两种：一种是在每一个测量点之后添加等量的滴定剂，另一种是在每一个测量点之后在允许范围内根据滴定仪的运算法则计算下一次添加多少滴定剂。

#### 增量添加滴定剂

滴定剂按相等的体积 ( $\Delta V$ ) 添加：

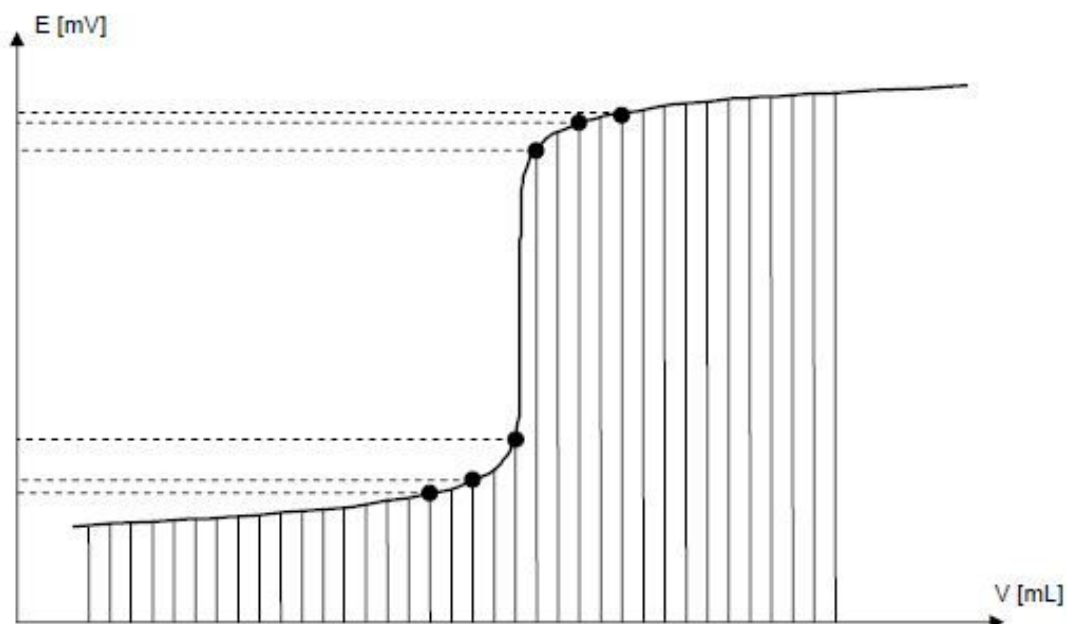


图 6：增量添加滴定剂

增量添加滴定剂适用于信号不稳定或容易产生意外等当点的滴定，例如有些样品的非水相滴定，氧化还原滴定，光度滴定（如水的总硬度、表面活性剂的浊度滴定）。这种滴定方式会在滴定曲线的最陡峭的区域采集到相对少量的测量点，因此  $\Delta V$  需要设置的小一点。

#### 动态添加滴定剂

滴定仪自动根据用户设置的参数，判断每一个测量点之后滴定剂的添加量，目标是滴定曲线上的测量信号等量增加，在最陡峭的区域采集到更多的测量点，从而使评估更精确、得到更准确的等当点确切位置。

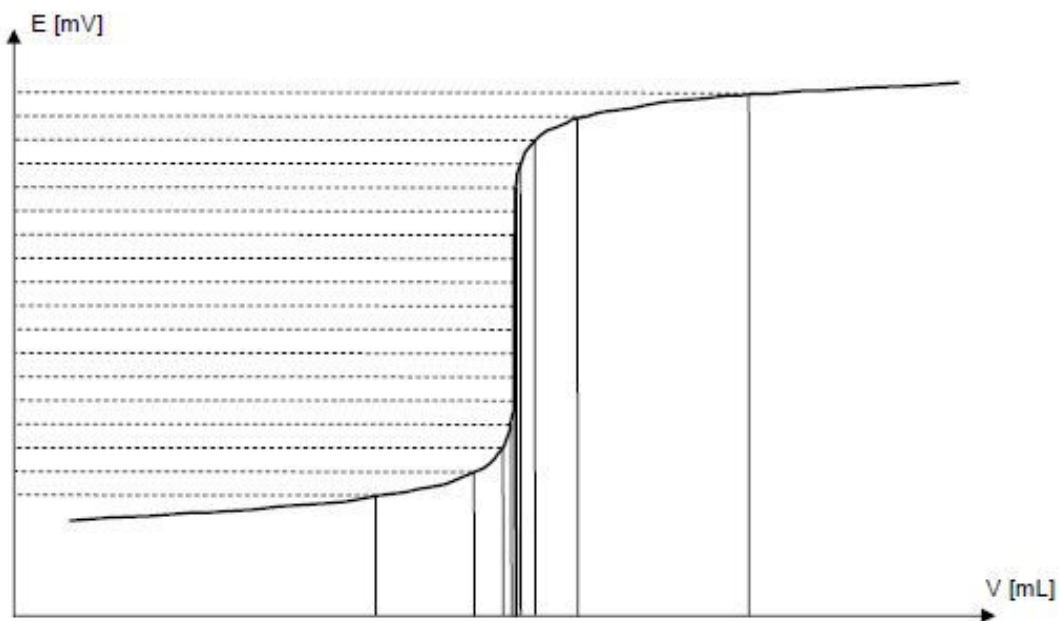


图 7：动态添加滴定剂

这种方式的另一个优点是在滴定曲线较为平坦的区域可以使用较大的添加体积，加快分析的速度。

动态添加滴定剂适用于大多数的酸/碱滴定，水相滴定，沉淀滴定，以及部分氧化还原滴定。

#### 连续添加滴定剂

连续添加滴定剂指的是连续向样品中加入滴定剂，直到到达终点，这种类型的滴定大多用于终点滴定（如 KF 滴定），在 5.3 节会对此做更多详细的论述。

#### 4.4 获取测量值

在增量或动态添加一次滴定剂之后，必须等所加入的滴定剂与样品发生完全反应，才能在滴定曲线上获得一个数据点的测量值。这里也有两种获取测量值的方式：一种是滴定仪以相同时间间隔来采集数据点，另一种是在测量信号达到稳定时记录数据点。

#### 固定时间模式

固定时间模式是在上一次滴定剂添加之后等待相同的时间  $\Delta t$  记录测量值。



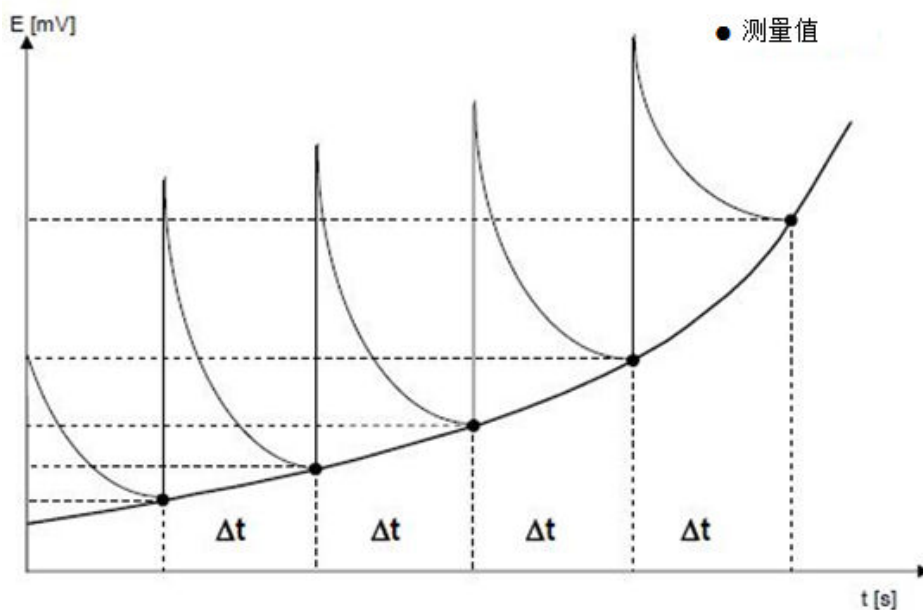


图 8: 固定时间间隔的滴定曲线

这种获取数据的方式最适用于信号十分嘈杂、难以获得稳定的测量数据点的情况。这种方式也明显加快了滴定过程。通常这种数据采集方式用于非水相滴定，例如  $\text{HClO}_4$  滴定油品的碱值。

### 平衡控制模式

平衡控制模式指的是在一定时间间隔 ( $\Delta t$ ) 内样品溶液的 pH 或电位值 (mV) 变化小于一定量 ( $\Delta E$ )，再记录数据点的测量值。这样可以真实反映滴定剂与样品之间的反应，样品成分不会再有任何变化、得到的测量值会保持稳定。

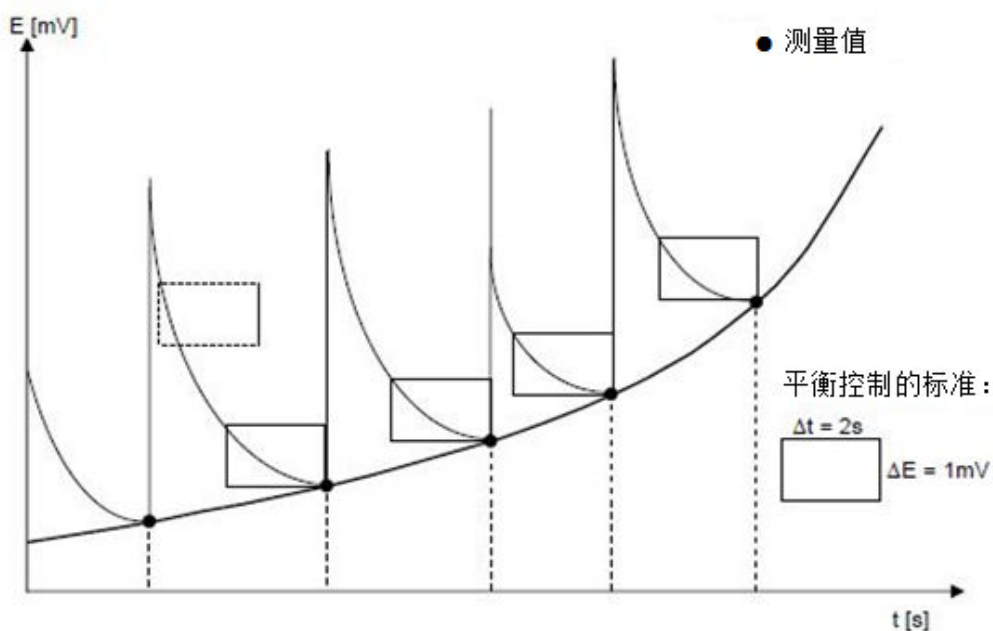


图 9: 平衡控制的滴定曲线

这里，使用者可以自定义滴定仪运算法则的参数，滴定仪方法中定义了算法：在限定的最大最小时间（ $t(\min)$ 和 $t(\max)$ ）内寻找信号稳定的条件。

#### 4.5 评估原则

滴定曲线是由单独的测量数据点组成，可以根据适当的评估算法进行 4 种不同类型的评估：对称曲线、不对称曲线、最大/最小值曲线、折线。

**对称 S 型曲线：**

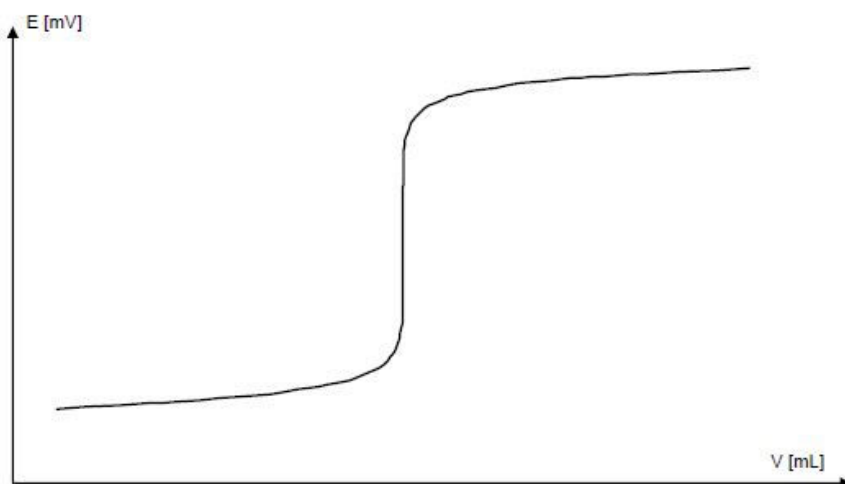


图 10: 对称 S 型曲线

对称滴定曲线具有相对称的轮廓，曲线的突跃点就是等当点。用其一阶导数  $dE/dV$  对滴定剂消耗体积  $V$  作图进行评估，一阶导数最大的突跃点就是等当点，这种类型通常适用于酸/碱滴定、氧化还原滴定或沉淀滴定。

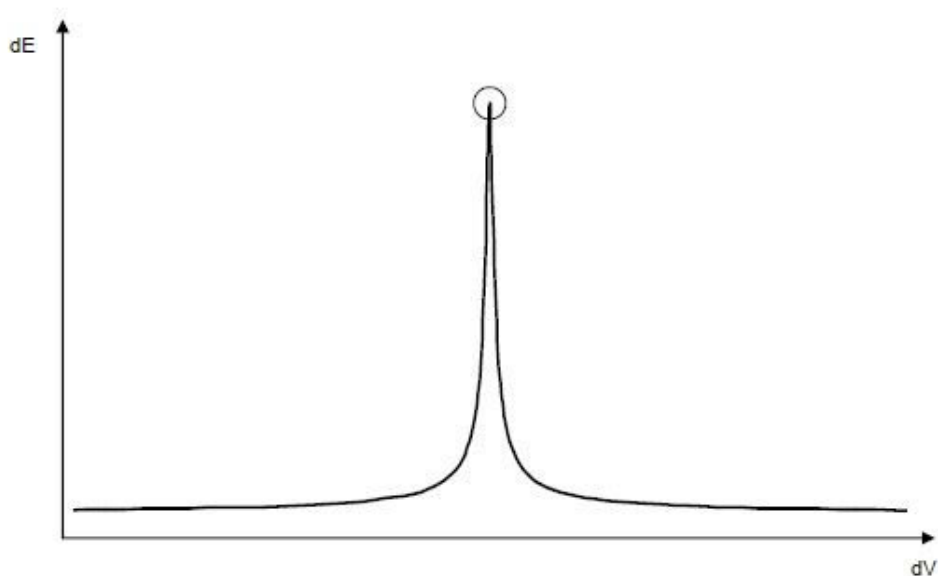


图 11: 滴定曲线的一阶导数曲线

当代的滴定仪评估等当点使用更高完善的数据拟合算法，比简单的一阶导数方法评估的结果更精确。

### 不对称曲线：

这种类型的滴定曲线相对于对称 S 型曲线显示出不同的轮廓，因此需要使用不同的评估方式。由于不对称，等当点会向曲率更大的一段移动。在举例的曲线上，曲率大的一段在突跃的上方。

这是一个典型的光度滴定、氧化还原滴定或浊度滴定的滴定曲线。

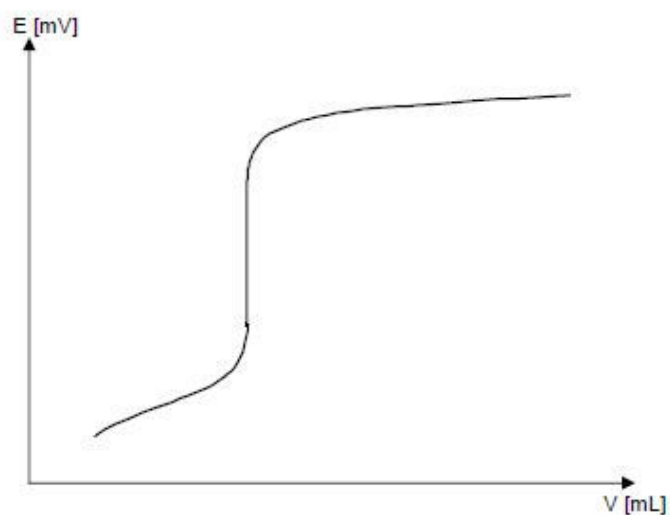


图 12：不对称滴定曲线

手动评估这样的曲线依据的是 Tubbs 方法（见“滴定原理”，ME-704152A），在曲线上做两个圆，其曲率与滴定曲线相吻合，两个圆心的连线与滴定曲线的交点就是等当点。

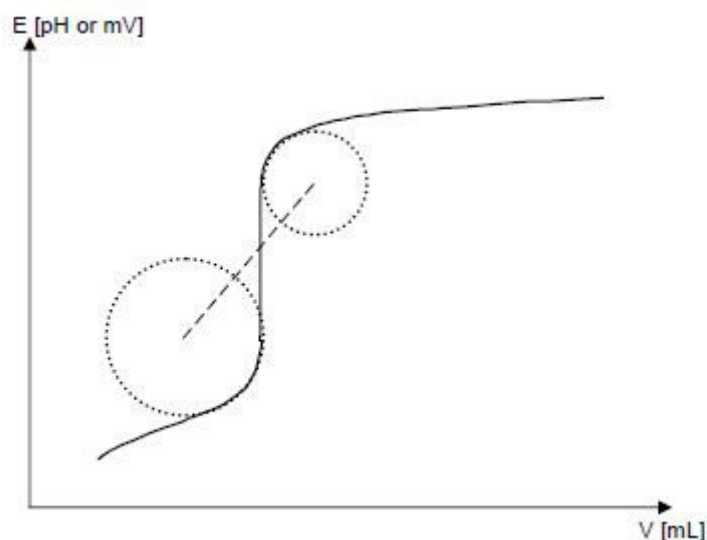


图 13：不对称滴定曲线的评估

在滴定仪中运用这种评估算法的滴定曲线统称为“不对称曲线”。

### 最大（最小）值曲线：

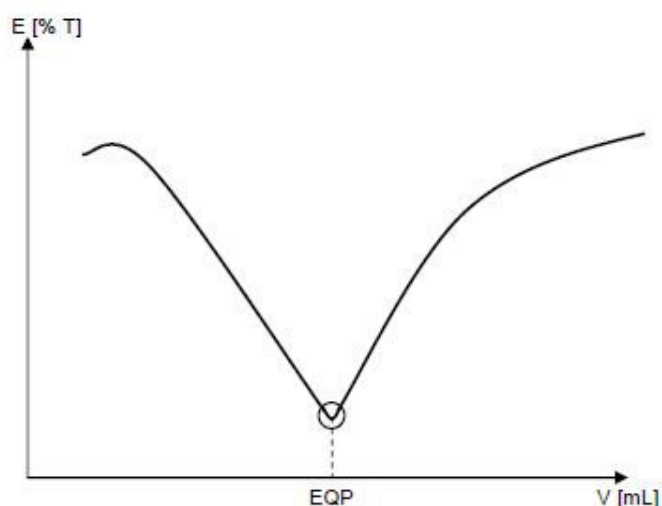


图 14: 最大/最小值滴定曲线

这个图显示了经典的浊度滴定，例如阳离子表面活性剂含量测定，伴随滴定剂的加入产生胶体沉淀，这些沉淀增加了溶液的浊度，在 EQP 之后加入更多的滴定剂，样品又被稀释，不透明度减小。因此曲线的轮廓就有显著的最小值，这一点就是等当点 EQP。

滴定仪的评估算法中，这个曲线应选择“最小值”。如果滴定曲线形状相似，具有最大值而没有最小值，那么评估算法中应选择“最大值”。

### 折线型曲线：

电导滴定以测量信号  $\mu\text{S}/\text{cm}$  或  $\text{mS}/\text{cm}$  为纵坐标，以体积为横坐标。每单位体积的增加，电导会有明显变化，EQP 等当点就是曲线上的弯折的那一点。通常滴定曲线是通过其二阶导数的最大值进行评估的。

这类曲线主要出现在电导滴定中，例如啤酒中的  $\alpha$  酸；也在伏安法测维生素 C 含量的应用中出现。

滴定仪中这类曲线的评估方式选择为“折线”。

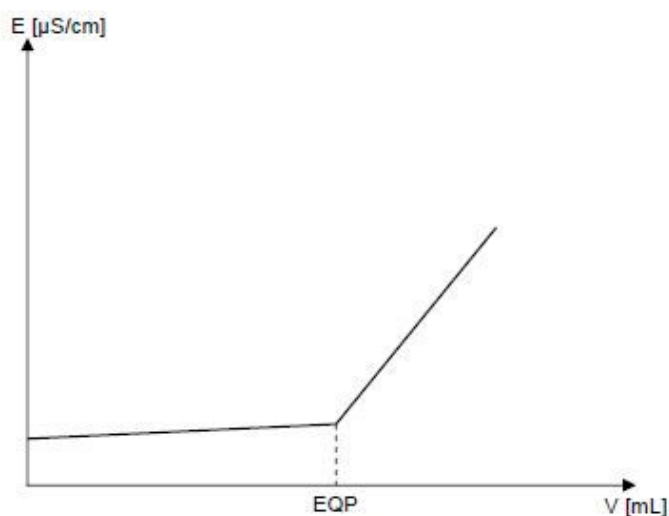


图 15: 折线：测量值曲线

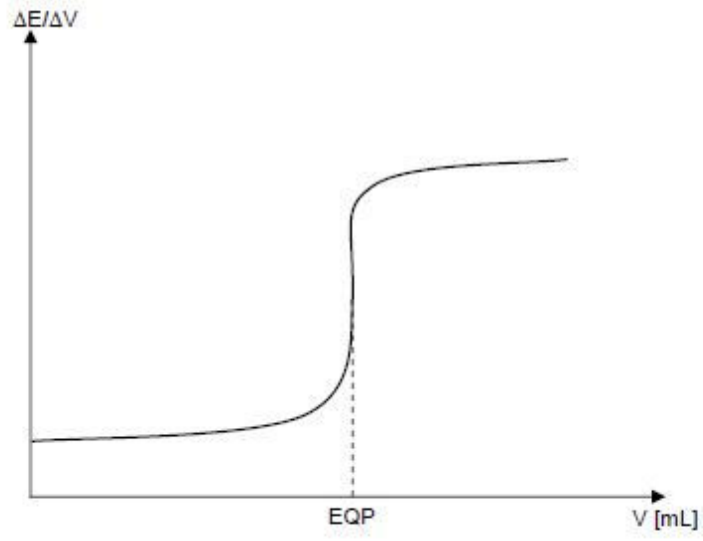


图 16: 折线: 一阶导数曲线

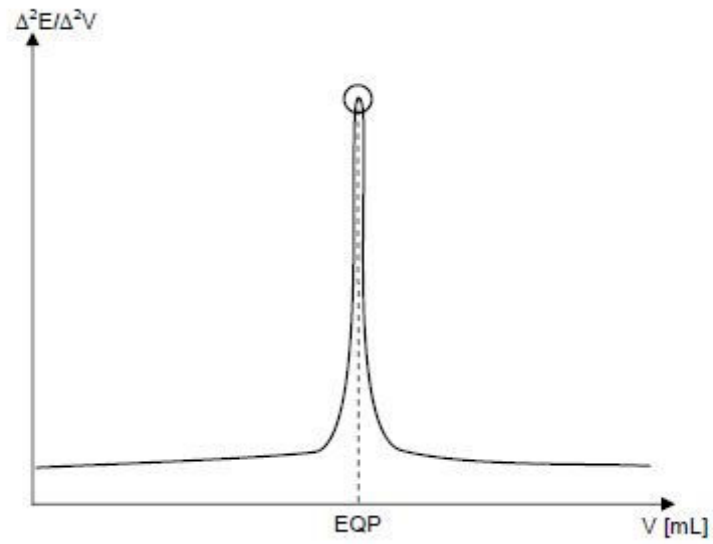


图 17: 折线: 二阶导数

## 5. 如何得到最好的滴定结果

任何分析的主要目标是尽可能快速的得到精确的结果。经常被忽略的细节会对最终结果的质量和可靠性产生极大的影响，这一章讨论的就是一些影响滴定结果的关键因素，以及如何消除一些常见的错误。

### 滴定中的质量管理

质量管理已经成为分析仪器用户的重要课题，它主要基于经过认证的技术说明书、使用的测量和分析方法的文档，这些文档展现了质量管理系统的每一个基本要素，并且需要编者进行定期检查。

### 质量管理：为什么？

- 用户需要正确的结果，例如准确度、精密度、重复性。
- 制药公司和政府组织（如 FDA、EPA）需要追溯结果以确定仪器是否符合要求。

这些都可以通过完整的文档实现，包括结果、符合技术规格和方法的检查等。

在实验室分析工作的文档程序是由质量管理体系（如 GLP）控制的，通过认证程序重新论证技术参数，通过测试具体的分析方法以得到正确的结果，即方法必须被验证。在仪器的整个生命周期持续的进行维护保养非常重要，这样才能保证连续得到正确的结果。

这些单独的领域如下：

### GLP：

实验室工作的质量规划、执行、控制、报告

### 认证（Certification）：

仪器质量和由该仪器获得的测量结果的质量

### 验证（Validation）：

分析方法及其获得的结果的质量

### 检定（Qualification）：

在仪器整个寿命周期的核查结果的质量

### GLP

国际机构详细制定的关于实验室分析工作的一套规则，在世界上所有国家都被认可和接受的标准规范。这些规则通常被称为 GLP 规则（GLP，良好实验室规范）。GLP 是一个试验用化学品的正式框架，包括 10 个具体的规程。GLP 的目标是：

- 测试结果的质量保证
- 资料互为认可
- 避免重复测试

尤其是避免重复测试可以节约时间和成本，例如，某一特定化学品的制造商在生产过程的最终测试，不需要其客户再重复尽心。

## 自动滴定仪的认证

此认证是对仪器进行的检查，为了

- 验证是否满足技术参数
- 或者实际的技术参数是否达到需要的水准

认证只是为了得到正确测量结果所采取的措施中的一部分，其他的诸如系统稳定性测试、电极校准、滴定剂标定、方法验证等，我们在本章节中也一并详述。

完整的滴定仪认证必须进行以下硬件测试：

### **电极信号输入和放大：**

- 使用认证过的伏特计测量电位
- 温度电极输入（使用认证过的电阻进行测量）

### **驱动器的精确度：**

- 滴定管驱动器：使用认证过的测微计（千分尺）测量活塞的冲程（步进距离）
- 玻璃滴定管：测量玻璃筒额定体积的误差。通过滴定管排出不同体积的水，称取水的质量，与认证过的标准滴定管对照。

## 检定（Qualification）

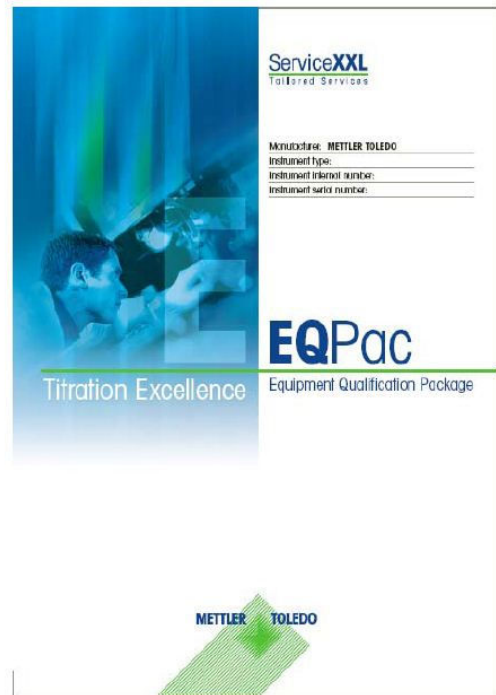
质量管理需要文档，记录仪器从制造、安装、使用直至废弃，整个生命周期过程中各个阶段的性能情况。

所有这些步骤在检定（Qualification）的综合概念中重新进行：

- 规格检定（SQ）：需求、功能、设计、硬件/软件
- 结构检定（CQ）：每个产品的生茶控制
- 设计检定（DQ）：为具体用途选择正确仪器
- 安装检定（IQ）：证明在客户现场进行了正确的安装
- 操作检定（OQ）：证明符合仪器参数，建立 SOP，第一次校准，用户培训
- 性能检定（PQ）：期间校准和核查
- 维护检定（MQ）：明确说明预防性维护、校准、认证的时间间隔

METTLER TOLEDO 滴定仪提供以下支持：

1. 受过专门培训的 MT 工程师，使用校准和认证过的工具（CertiCase, Excellence Test Unit），进行滴定仪硬件的校准和认证，确保可追溯到国际标准。
2. 系统验证声明：该滴定仪的开发制造按照严格的质量管理体系执行。
3. IPac: 一个服务产品，提供滴定仪的初始检定以及相关检定证书，包括 IQ/OQ。
4. EQPac: 一个服务产品，提供完整的检定，包括仪器的历史记录在内的所有文档。



## 滴定方法验证

任何分析的目的是得到正确的结果，往往“正确”的结果并非“真”的结果，我们的目标实际上是得到最好的结果，也就是准确、精密、尽可能真的结果。要做到这一点，重要的是要认真研究每一个影响因素，并尽量减少这些负面影响。在此之前，我们需要界定什么是术语的准确性，精确性和真实性的意思（这里使用的定义是根据 ISO5725-1:1994）。

### 5.1 准确性、精密性和真实性

#### 真实性

结果的真实性是进行一系列测量得到的结果，最接近“真”值的平均值。但什么是“真”值？从理论上讲这个“真”值是一个完美的测量得到的结果。在实践中，“真”值是举世公认的结果或被认证的值。同义词包括参照值，最佳估计值或指定值。

真实性的数学计算如下：

$$b = \bar{x} - r$$

其中  $r$  = 真实值

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

$\bar{x}$  = n次测量结果的平均值



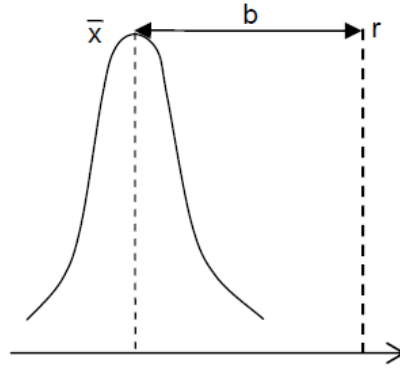


图 17： 结果真实性

“真”值的误差由系统误差产生，可以修正。

### 精密性

结果的精密性是指重复测定同一量时各测量值之间的紧密性，统计学上通常用标准偏差（s）或相对标准偏差（srel）表示。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad \text{和}$$

$$srel = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{也表示为 \%RSD})$$

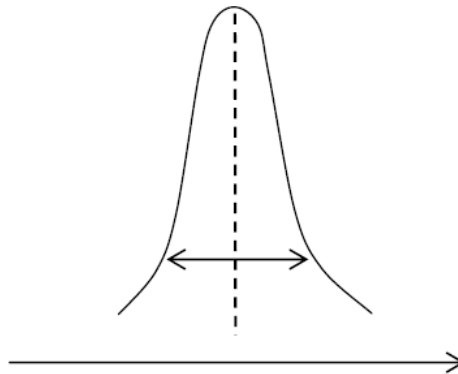


图 19： 结果的精密性

精密性包括测量的重复性（相同条件下进行的测量）和测量的再现性（不同条件下进行的测量，例如不同的仪器、不同的操作者、不同的时间等等）。

精密性通常是由随机误差和不精密的数据源导致。

### 准确性

准确性是真实性和精密性两者的组合，通常用来表示结果的系统误差和随机误差。

## 5.2 误差的类型

误差是指测量值与“真”值之间的差异，可以分为系统误差、随机误差和过失误差。

### 系统误差

系统误差是持续稳定的或规律变化的误差，在分析过程中始终存在的误差。典型的滴定分析中的系统误差包括：

- 不同的或错误的分析方法
- 错误的计算公式
- 取样误差
- 样品量误差，例如称量的常差
- 错误的滴定剂浓度
- 错误的或忽略了空白值
- 错误的或忽略了电极校准
- 比化学反应速度更快的添加滴定剂
- 比电极响应速度更快的添加滴定剂

一旦找到系统误差的来源，就比较容易修正这些误差。

### 随机误差

随机误差是各种无法预测的误差，是总误差的一部分。通常很难发现这些误差，典型的滴定分析中的随机误差包括：

- 样品处理不熟练
- 不恰当的仪器，例如低分辨率的天平、劣等的玻璃器皿等等
- 错误的方法参数，例如增量体积太大而等待时间不足
- 滴定管中有气泡
- 更换样品过程中，无效的冲洗
- 操作者缺少培训
- 糟糕的环境条件，例如温湿度起伏波动很大

如果不能找出这些随机误差，那么唯一的解决办法就是增加测量次数，以获得更接近“真”值的平均值。这样会导致样品、试剂和时间的浪费。

### 过失误差

过失误差含有系统误差和随机误差，由于过失或故障导致，通常很容易发现。过失误差的另一个名字是可避免误差。典型的过失误差包括：

- 标记错误
- 计算错误
- 混淆了样品/试剂
- 错误的样品量
- 错误操作仪器
- 记录错误

通常充分的训练和仔细操作可以避免分析过程中的过失误差。

在后面章节中会更详细的说明误差的常见原因。

### 5.3 工作的最佳方法

在当代自动滴定仪中有两种类型的滴定方法：终点滴定和等当点滴定。

#### 终点滴定

终点滴定的特征是预先设定终点，传统滴定是根据指示剂颜色变化或者达到某些标准方法中规定的条件来判定的。最常见的终点滴定是以 pH 为终点。

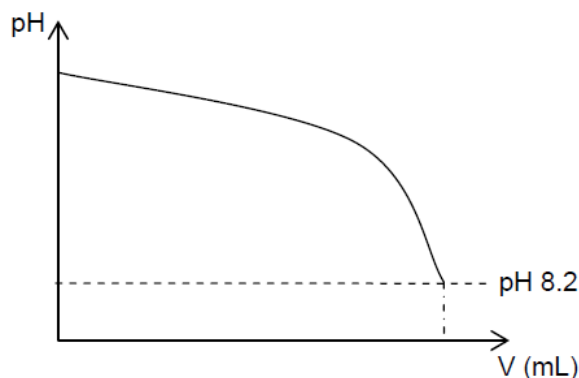


图 20：终点滴定

终点滴定的优点是易于理解，速度快，与手工滴定非常相似。

终点滴定的缺点是结果可能和“真”值不一致，电极必须定期校准，并且受到温度影响，因为 pH 测量值是受到温度影响的，所以电极也受到温度影响。因此必须测量样品温度，并在电极校准时对因温度不同造成的影响进行补偿。

#### 等当点滴定

被测物与滴定剂发生相等的物质的量的化学反应，等当点滴定就是测定这个等物质的量的点（等当点 - Equivalence point）。等当点与化学理论上的“真”值一致，因此等当点滴定是首选的方法，通常以滴定曲线上的拐点计。

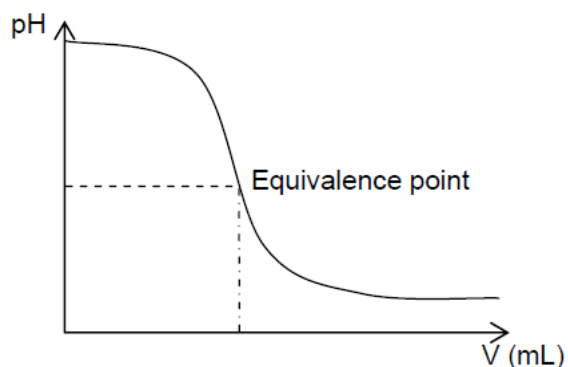


图 21：等当点滴定

这个方法的优点是可以得到“真”的结果，不需要进行电极校准和温度补偿。缺点是滴定速度相对有些慢，并且只有滴定曲线上有明显的拐点时才可以使用。

## 正确的方法参数

如上所述，等当点滴定方法是首选方法，但在设定这种方法时，控制和评估参数会影响结果的准确性和精密性。通常滴定剂的添加有三种方式、每次添加之间等待测量的时间有两种方式。

“动态添加滴定剂”——根据滴定曲线的形状控制滴定剂的添加量，在曲线平滑的区段添加比较大的体积，而在曲线陡峭的区段添加比较小的体积。因此滴定过程既快又准，但是设置参数时需要注意：在曲线陡峭区段添加太大的体积，那么仪器得到的测量点减少，造成结果的精密度下降；相反，在曲线陡峭区段添加太小的体积，会产生噪音（杂峰），会导致等当点误判。

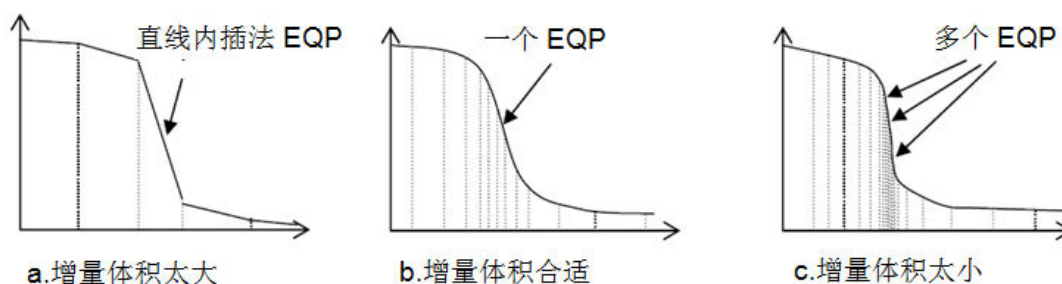


图 23: 动态添加滴定剂和增量体积

对于非常陡峭的滴定曲线或者突然弯折的滴定曲线，最好采用“增量添加滴定剂”（等量添加体积）。如图 23，开始加入大量滴定剂，然后连续等量添加小的增量体积的滴定剂，这样会得到更好的曲线和精密的结果

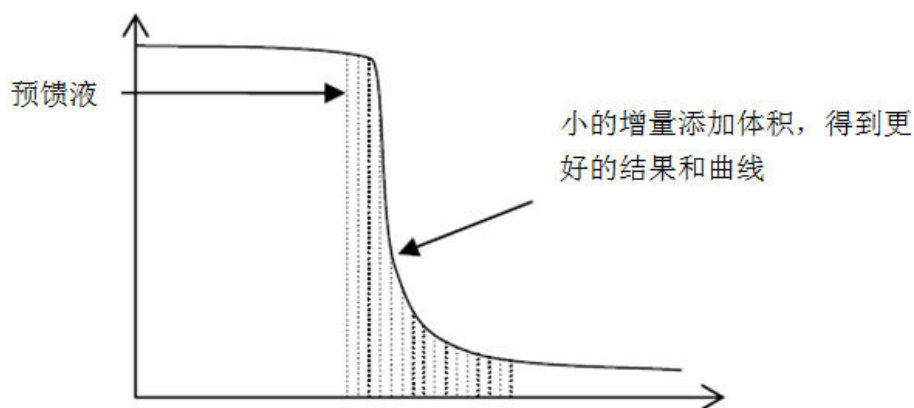


图 23: 增量添加滴定剂

最后一种滴定剂的添加是在终点滴定方法中特有的，叫连续添加滴定剂。仪器会以高速连续添加滴定剂，直至测量值达到设定的离终点值一定距离的控制带，进入控制带之后，滴定剂的添加速度会逐渐减慢，直至用最小添加体积达到终点值。控制带的大小决定了滴定的准确性、精密性以及测样时间，控制带小会缩短滴定时间，但如果曲线很陡峭，则很可能造成过滴定，因此越陡峭的曲线，控制带应设置的越大。

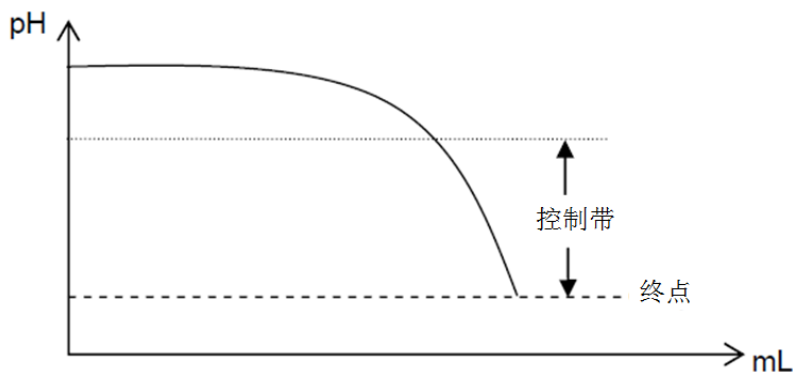


图 24: 连续添加滴定剂

在 4.4 节讲述的相邻两次滴定剂添加之间的等待时间，包括固定时间模式和平衡控制模式。平衡控制模式会等待化学反应完全并且电极响应不再发生变化，这种方法的优点是可以设定允许电极信号变动的最大范围，在下次滴定剂添加之前，必须等待电极信号稳定。如果设定的最大变动范围太大了，或者相邻两次滴定剂添加之间的等待时间太小了，则会导致滴定剂添加的异常的快。

那么会产生两种情况：第一种，滴定剂添加的太快，化学反应还没有完全，过量的滴定剂会累积，从而提前结束滴定，得到的结果通常会比正常值低；第二种，滴定剂添加的太快，电极响应速度跟不上化学反应速度，得到的结果通常会比正常值高。

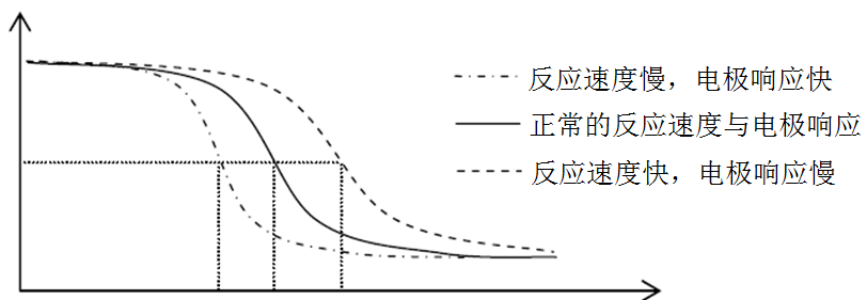


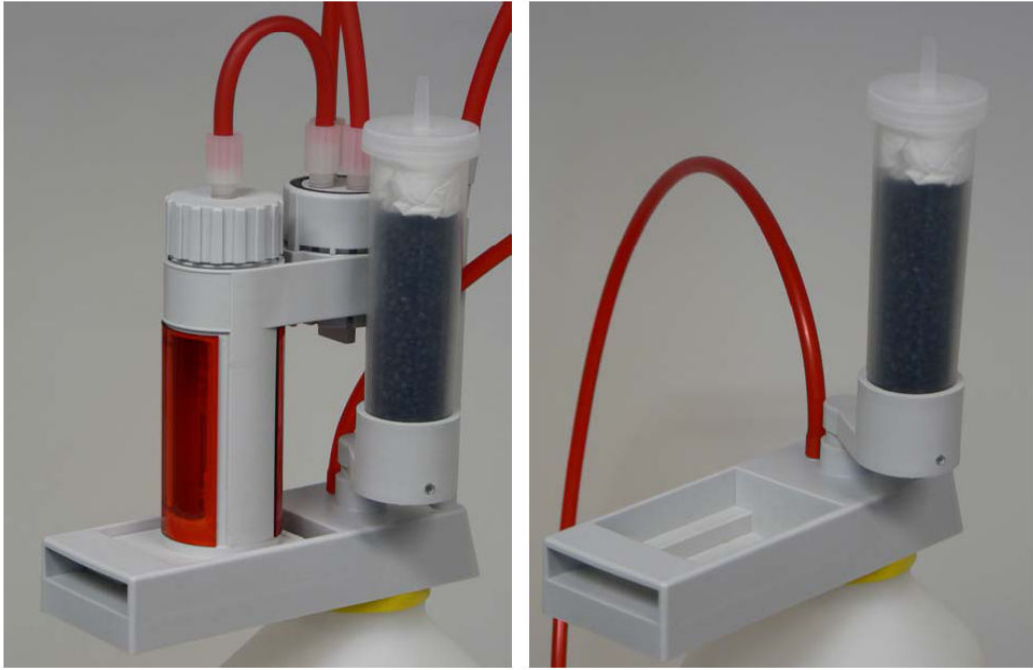
图 25: 相邻添加之间的等待时间

## 5.4 试剂处理

### 滴定剂的制备与存储

为了得到准确、精密的结果，滴定剂必须提前做好准备并妥善贮存，对于那些不稳定的滴定剂来说这一点尤为重要，例如氢氧化钠、氢氧化钾等碱性滴定剂，一定要用去除二氧化碳的水或溶剂配制，存储过程中需要隔绝空气，否则，空气中的二氧化碳与碱性物质反应，导致滴定剂中混入碳酸盐之类的杂质，最终无法得到精确的滴定剂浓度。如下图，预防措施，可以在滴定剂瓶口上的干燥管内，装入氢氧化钠固体颗粒，塞紧即可。许多滴定剂，如碘、高锰酸盐、重铬酸盐等属于光敏性物质，短时间内一定要保存在棕色玻璃瓶中，长时间储存要放在暗处。

此外用于水份测定的卡尔菲休试剂，需要更加注意，除了避光，还要防止空气中的水分子进入。如上图，可以在干燥管中装入硅胶或分子筛来隔绝空气。



最后，滴定剂的温度必须要控制，防止体积膨胀或收缩，造成滴定剂浓度变化以及滴定管中产生气泡。

除了正确的制备和储存之外，定期测定滴定剂的滴定度或实际浓度很重要。

### 滴定度测定

需要注意的是容量法滴定不是一种没有局限的方法，因为滴定剂的浓度或称滴定度会影响结果。滴定剂的实际浓度与名义浓度会有差异，可能是由于不精确的配制、使用的滴定剂的纯度不高或稳定性不好所导致。实际浓度的测定，可以通过测定滴定度或滴定一种已知精确浓度的物质（通常使用基准物质）来获得。

所有滴定剂在第一次使用之前必须先进行滴定度测定，对于已检定过的滴定剂同样要测定滴定度，因为滴定度测定不仅补偿浓度的误差，还补偿玻璃滴定管的误差，特别是碱性滴定剂对滴定管内壁的腐蚀，造成体积发生微小变化。

滴定度必须根据滴定剂的稳定性做定期测定。表 1：常见滴定剂及建议滴定度测定。

表 1：常见滴定剂和操作规程

滴定剂	基准物	测定间隔	注释
氢氧化钠,NaOH	邻苯二甲酸氢钾,KHP	每周	防 CO <sub>2</sub>
硫酸,H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	三羟甲基氨基甲烷,THAM;碳酸钠,Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14 天	-
2,6-二氯酚靛酚,DPI	抗坏血酸	每天	避光，阴凉处保存，每 2 天重新配制
碘,I <sub>2</sub>	草酸钠	每天	避光，阴凉处保存
高锰酸钾,KMnO <sub>4</sub>	草酸钠	14 天	避光，阴凉处保存
硝酸银,AgNO <sub>3</sub>	氯化钠	14 天	避光
卡尔费休试剂	二水合酒石酸钠	每天	避光，防潮

滴定度（校正因子）为实际浓度与名义浓度的比值。

## 5.5 电极处理和维护

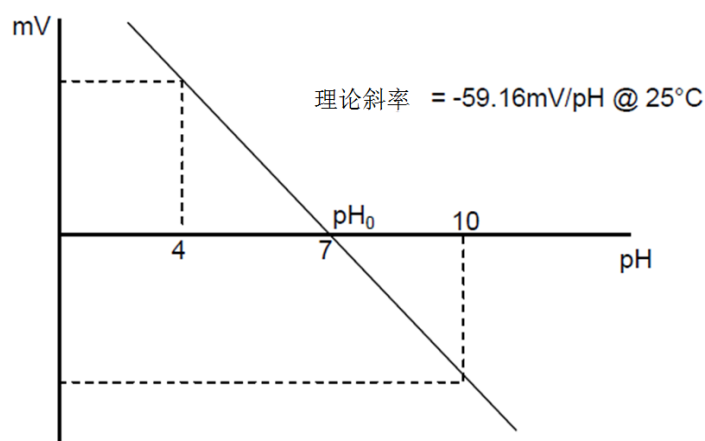
在 pH 终点滴定中，影响结果准确性的一个重要因素是电极的斜率和零点，这两个参数是根据能斯特方程，将电极的原始信号（mV）转换成样品溶液的 pH 值：

$$pH = pH_0 - \frac{E}{S}, \text{ 其中}$$

E = 测量信号(mV)

S = 电极斜率 =  $-2.3 RT/nF$

pH<sub>0</sub> = 电极零点 =  $E_0/S$



由于温度的起伏和测量条件的变化，电极必须至少每天校准一次，电极的电解液必须至少每 3 个月彻底置换一次。并且电极需要定期清洁，可根据不同类型的污染物使用不同的电极清洁剂：硫化物使用硫脲，蛋白质使用胃蛋白酶，食用油脂使用丙酮，矿物油或动物脂肪可使用甲苯或类似溶剂。

如果玻璃电极应用在非水溶液中，那么电极的活化非常重要：在做完每个样品之后，将电极浸入水或稀盐酸中。如果电极没有经过活化，其灵敏度会下降，并导致结果不准确。最后，电极不使用的时候必须储存在电解液中，一定不要存放于去离子水中；除了离子选择性电极，其他电极都不可以干放。

## 5.6 温度对结果的影响

温度对滴定有两个方面的影响：

1、终点滴定时影响设定的终点 pH 值。样品中的酸碱物质在水中的解离度表征为 pH，而解离度受温度影响，因此在无法确认样品的具体组分时，由于温度变化引起样品 pH 值的变化将无法确定，从而影响实际样品的测量和电极校准曲线的斜率。因为校准曲线的斜率受到温度影响，所以必须在相同温度条件下进行电极校准和样品测试，或者测量温度并在校准曲线的斜率上的进行补偿。幸好当代的仪器可以同时测量温度和并进行自动温度补偿。

2、影响滴定剂的密度，从而影响滴定剂的浓度。例如，上午实验室的温度为 20℃时，标定滴定剂的滴定度，下午温度上升到 30℃时，进行样品测定，这 10℃的温度变化会使滴定剂的浓度比标定的值明显降低。特别是非水相滴定剂，其热膨胀系数非常大。

**表 2：温度变化引起的浓度误差**

滴定剂	每 1℃变化产生的浓度误差%
0.1M NaOH	0.027
1M NaOH	0.036
0.1M HCl	0.026
1M HCl	0.029
5mg/ml 单组份卡尔费休试剂	0.092

有三种方法可以减小由温度引起的误差：最好是维持实验室恒定温度，在相同温度条件进行标定和测样，就没有误差；恒温不是所有实验室都可以实现的，必须另想办法——当温度变化时，重新标定滴定剂，可以减小误差；最后一种选择是测定滴定剂的温度，通过温度校正因子换算得到浓度，例如卡尔费休试剂的温度校正因子的计算公式：

$$\text{因子, } f = 1 + (T_{\text{titer}} - T_{\text{sample}}) \times 0.092/100$$

当温度变化 10℃ ( $T_{\text{titer}} - T_{\text{sample}} = -10$ )，计算得到因子

$$\begin{aligned} f &= 1 - 10 \times 0.00092 \\ &= 0.9908 \end{aligned}$$

将因子乘以浓度就可以抵消误差。

## 5.7 仪器保养与维护

### 滴定管的保养

保养良好的干净的滴定管决定了结果的可靠性，建议至少每 3 个月做一次维护——彻底排空滴定管，并做适当清洁。需要特别注意滴定管的防扩散头，它有两个功能，一是防止滴定剂添加的间隔期间，滴定剂扩散至样品或样品扩散至滴定管内，二是确保滴定剂添加时，滴定剂顺利的进入样品中。防扩散头插在滴定管出口的部分，如果不进行维护，则有可能被堵塞。当出口被堵塞，引起管内压力骤增，从而导致滴定管的渗漏，渗漏又会影响到滴定结果的精确度。最后，一定不能拔掉防扩散头，否则会引起更大的结果误差。



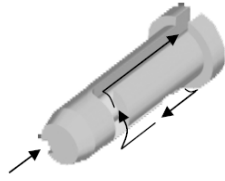


图 27：独特的防扩散头

在日常使用时，需要确保滴定管内不存在气泡。如果滴定管有裂缝或接口有缝隙，亦或填充滴定管时，可能吸入气泡。因此在填充滴定管时可以降低填充速度，增加滴定剂瓶中的真空度，以防止气泡的产生。馈液管中存在的气泡会引起随机误差，使结果的精确度下降。

另外建议每年做一次滴定管的校准，验证定量加液的准确性，特别是盛放有腐蚀性滴定剂（如强碱溶液）的滴定管。验证步骤依据 ISO8655 第 6 节重量测定法，如果滴定管不能达到标准玻璃注射器的条件，那么需要更换整套滴定管。

### 仪器的维护

为了得到精确的结果，建议至少每年做一次仪器维护。

## 5.8 样品处理

最大的随机误差来源于样品处理，包括样品不均匀、样品贮存问题、错误的样品量、称量误差以及样品命名错误等等。样品量是最常见的问题，样品必须足够多以确保其具有典型性，而同时也不能太多以避免滴定过程中滴定管的反复填充。最理想的滴定剂消耗体积是滴定管规格体积的 30%~80%，如果因样品不均匀需要采用更多的样品，那么需要使用浓度更高的滴定剂。

另一种情况，为了获得最小的称量误差，必须称取足够多的样品，因此需要选择合适的天平，保证样品量超过天平的最小称量。最小称量的定义是天平分度的十倍，称量的重复性应小于规定值，如美国药典（USP）规定小于 0.1%。例如卡尔费休滴定剂的基准物二水合酒石酸钠，因其在甲醇中的溶解性问题，通常称取 50mg，为了使称量的不确定度小于 0.1%，天平的可读性至少为 0.01mg。如果使用纯水标定 KF 滴定剂，控制滴定剂消耗体积在滴定管规格体积的 30%~80%，则需要称 7.5~20mg 的水，0.01mg 可读性的天平就不能满足 0.1%的不确定度了，应选用更高精度的天平。

液体样品需要选择适当等级的玻璃器具或容量器具，防止出现诸如视差角度之类的操作误差。

### 结尾

为了得到准确和精密的结果，需要注意很多方面的因素。如果自始至终关注到这些细节，才会得到精确的结果。使用正确的方法，制备新的滴定剂，标定滴定剂，校准电极，仔细的处理样品，可以获得好的结果；再加上定期的仪器维护，才能保证持续得到精密的结果。

## 5.9 总结

不同的质量管理领域关注了数据获取过程的不同部分，如下概述：

GLP	⇔	形式架构，规章制度
认证	⇔	设备硬件、说明书
验证	⇔	化学测试、测试方法
检定	⇔	测量系统使用周期的证据

## 6. 化学背景

下面的章节简单介绍与滴定分析相关的化学参数。更多化学反应可以在《滴定原理》(ME-704153A) 中查阅。

### 6.1 摩尔

在化学计量中，用于描述反应的一个特殊单位，指的是 1g 样品中含有的原子、分子、离子的数量，大约为  $10^{20}$  个，也就是说一个原子的质量大约为  $10^{-20}$ g (小数点后第 20 位才有数字)。因此化学计量需要更方便的单位来表示化学反应中反应物与产物的量。

国际单位制 (SI) 中用于化学计量的物理量是“物质的量”，其单位是“摩尔”，这些概念由国际理论与应用化学联合会定义。

表 3 中列举了一些定义：

表 3：一些单位的定义

物理量	单位名称	符号
长度	米	m
质量	千克	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
<b>物质的量</b>	<b>摩[尔]</b>	<b>mol</b>
发光强度	坎[德拉]	cd

以 12g 同位素  $^{12}\text{C}$  含有的原子数量为标准，含有相同数量粒子的物质的量被称为摩尔。

另外，必须指明粒子的名称，如：原子、分子、粒子，电子等。1 摩尔的物质含有  $6.025 \times 10^{23}$  个粒子。

例如：  $n(\text{HCl}) = 2 \text{ mol}$

$n(\text{Ca}^{2+}) = 0.35 \text{ mmol}$

滴定的结果通常使用比摩尔更方便的单位，如 g 或%，因此需要有将 mol 转换为 g 的换算因子。我们知道 1 mol 粒子的质量，就可以表述为物质 X 的摩尔质量为  $M(\text{X})$ 。物质 X 的摩尔质量，就是含有  $6.025 \times 10^{23}$  个粒子 (1mol) 的物质 X 所具有的质量，单位为 g/mol。

此外，元素周期表中的所有化学元素都由原子构成，每一种原子都给出了原子质量，也就是 1mol 原子的质量：

铁(Fe)  $M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g/mol} = 6.025 \times 10^{23}$  个原子

钠(Na)  $M(\text{Na}) = 22.99 \text{ g/mol} = 6.025 \times 10^{23}$  个原子

1 mol 分子的摩尔质量 (分子量) 根据分子式，由组成分子的原子质量计算得来：

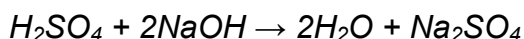
### 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) :

原子	原子量	分子中含有的原子数	对分子量的贡献
H	1.01 g/mol	2 × 1.01 g/mol	= 2.02 g/mol
S	32.06 g/mol	1 × 32.06 g/mol	= 32.06 g/mol
O	16.00 g/mol	4 × 16.00 g/mol	= 64.00 g/mol
总的摩尔质量			= 98.08 g/mol

所以  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.08 \text{ g/mol}$

## 6.2 化学计量反应

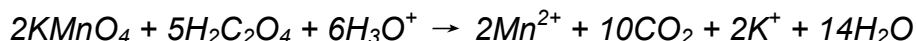
化学计量反应说明了需要多少摩尔或分子的反应物与一定摩尔数或分子的被测物完全反应，化学计量信息总是包含在化学方程式中：



等式中的数字表示，中和 1mol 的硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 需要 2mol 的氢氧化钠 (NaOH)。反应物和被测物的数量比被称为当量、当量粒子 (IUPAC) 或当量数 (滴定仪中，用“z”表示)。

当量粒子指示了与被测物反应的滴定剂的量，在计算样品中被测物的含量时非常重要，在滴定仪方法参数中必须设置正确。如上述例子硫酸和氢氧化钠的当量数是 2，因为硫酸释放 2 个氢。在滴定仪中当量数必须设置为  $z=2$ 。

在酸碱滴定中当量粒子是轻易推算出，因为中和的氢离子数相关联的，很容易数出。当量在氧化还原反应中就难以轻松的得到了，



在这个氧化还原反应里，被测物草酸 (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 释放 2 个电子每分子并被氧化，同时滴定剂高锰酸钾 (KMnO<sub>4</sub>) 接受 5 个电子每分子并被还原，这就意味着 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的当量数是 5，而 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的当量数是 2。



这个反应的当量数，从一个粒子转移到另外一个粒子上的电子数，就可以找到当量数。

## 6.3 滴定剂的浓度

为了能够方便的计算当量粒子根据化学计量反应，如上图，在化学中定义浓度常用的不是 g/L 或者 g/kg，而是摩尔每升 mol/L 或者 M。这样就可以写成：



所有上述相等，表示 NaCl 的浓度是 0.1molNaCl 溶解于 1L 水中。NaCl 的分子质量是 58.44 g/mol，有 0.1mol 在 1L 水中。因此配制这个溶液需要称取  $0.1 \times 58.44\text{g}$  至  $1\text{L} = 5.844\text{g/L}$ 。

当化学等式比例不是 1:1 时，某种物质的当量粒子不是 1，这时如何用以这样的方式表明化学品的浓度。

由于在滴定中滴定剂的体积和被分析物的体积相关联，当量数必需根据反应的化学计量方法，由体积计算出体积（1:1 比例）。滴定剂的当量数可以通过定义浓度显示当量粒子的浓度。被分析物由滴定仪中定义的当量数（z），在滴定计算中考虑到与被分析物的具有的确定的当量。

如果上述的高锰酸钾和草酸盐的氧化还原反应的例子中使用，被分析物/滴定剂的浓度需要通过这样的方式定义，才可以显示当量粒子。

如果，0.02mol/L 的  $\text{KMnO}_4$ ，在 1L 水中含有 0.02mol 的  $\text{KMnO}_4$ ，但会有 5 个电子参与反应，因此  $\text{KMnO}_4$  的当量浓度增加 5 倍：0.1mol/L。由于这不是真实的浓度，必需标记符号必需修正如下：

$$c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$$

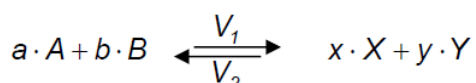
因此在滴定仪中定义为 0.1mol/L 的  $1/5 \text{KMnO}_4$ 。

## 6.4 滴定的化学原理

这一节我们将说明样品滴定时发生的化学反应。

### 物质守恒定律

所有化学反应都有确定的平衡条件，在反应过程中反应物反应生成产物、产物反应生成反应物，也就是正反应和副反应。这个状态就叫化学平衡：



a, b 和 x, y 是物质 A, B 和 X, Y 的摩尔数，化学反应中物质的确定比例。

在等式中，正反应和逆反应的速率是相等的（ $V_1=V_2$ ），这表示了物质活度的规律。

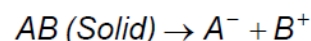
$$K = \frac{[X]^x \cdot [Y]^y}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

常数 K 是等式的常数。[X]和[Y]是 X 和 Y 的浓度。

滴定中，反应进行必须数量上相同才可以完成，如果希望得到有意义的结果。这些前提条件满足了，当 K 很大，样品 A 的浓度无穷小相对于分析开始时的浓度。

### 盐的溶度积

盐如 KCl, NaCl, KBr 等等，在水中溶解，电离成各种离子（ $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ）。



许多盐是微溶于水的，例如硫酸钡（ $\text{BaSO}_4$ ）、氯化银（ $\text{AgCl}$ ）。如果这些离子在玻璃杯中混合在仪器，那么就会产生沉淀。盐的固形物会在玻璃杯底部聚集，即便不断向液

体中加入这些离子，溶液中的离子会成为固体盐的一部分。稳定的状态形成了，下面是常数的计算：

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

AB 固体盐形成沉淀，AB 浓度保持不变，这样等式可以转换为 K：

$$K_{sp} = K \cdot [AB] = [A^+] \cdot [B^-]$$

这就是溶度积 K<sub>sp</sub>：

$$K_{sp} = [A^+] \cdot [B^-]$$

常数 K<sub>sp</sub> 表征了一个盐的溶解度，如果 K<sub>sp</sub> 很小，则这个盐非常难溶，如果 K<sub>sp</sub> 很大，则溶解性很好。溶度积 K<sub>sp</sub> 具有很大的温度差异性，因为，盐在高温时具有更好的溶解性。

微溶盐 AgCl, BaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub> 可以进行沉淀滴定。

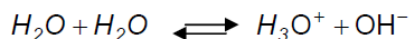
例如：

AgNO<sub>3</sub> 硝酸银滴定食品中的盐

BaCl<sub>2</sub> 氯化钡滴定硫酸盐

## 6.5 水的离子积

用非常灵敏的仪器检测水的导电性时，即使是超纯水都可以导电，这就因为水的自我离子化作用：一个质子（H<sup>+</sup>）从一个水分子转移到另一个水分子：



根据物质守恒定律（6.4），这个等式在所有的水溶液中都存在。在稀溶液中，水分子的浓度始终保持常数，所以平衡常数 K 可以简化为：

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

K<sub>w</sub> 是水的离子积，在 25℃ 时为 10<sup>-14</sup> mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup>，在稀溶液中这个值是常数，但会随着温度变化而改变。在中性溶液中 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 和 [OH<sup>-</sup>] 相等，因此可以算出两种成分的浓度：

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

如果其中一个的浓度已知，那么久可以通过水的离子积 K<sub>w</sub>（10<sup>-14</sup>）来计算出另一个的浓度。例如，如果加入酸将 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 增加到 10<sup>-2</sup> mol/L，[OH<sup>-</sup>] 则降低为 10<sup>-12</sup> mol/L：  
10<sup>-2</sup> × 10<sup>-12</sup> = 10<sup>-14</sup>。

测量准确的 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 浓度，根据公式 pH = -log[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]，计算相应的 pH 值，这样可以判定溶液是酸性的或者是碱性的。在酸溶液中，pH 值小于 7，在碱溶液中，pH 值大于 7。在中性溶液中，pH 值等于 7，因为 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 和 [OH<sup>-</sup>] 都是 10<sup>-7</sup>，pH = -log[10<sup>-7</sup>] = 7。

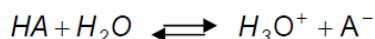
注意上面所说的 pH 值得概念只适用于水溶液，因此在有机溶液中校准电极是没有用的，除了用于与参照溶液的比对测试。

## 6.6 酸和碱的强度

酸是给出  $H^+$  的物质，而碱是得到  $H^+$  的物质，不是所有的酸溶液都可以完全解离其质子，每一种酸都有各自的解离强度。

强酸在水中完全解离，例如  $HClO_4$ （高氯酸）， $H_2SO_4$ （硫酸）或  $HCl$ （盐酸）。弱酸如  $CH_3COOH$ （乙酸）或  $HF$ （氢氟酸）。

在水中弱酸的反应（弱离解）用化学式描述为：



在稀溶液中  $[H_2O]$  是常数，平衡常数  $K$ ：

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA] \cdot [H_2O]}$$

可以简化为：

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

常数  $K_a$  就是  $HA$  的酸度常数，表征酸的强度。强酸的酸度常数非常大，弱酸则比较小， $K_a$  的负对数更容易标记和计算：

$$pK_a = -\log K_a$$

可以解离超过一个  $H^+$  的酸，被称为多元酸，例如磷酸（ $H_3PO_4$ ）可以离解 3 个质子，硫酸（ $H_2SO_4$ ）可以离解 2 个质子，在滴定方法中必须考虑这些当量数：



## 6.7 非水溶剂中的酸和碱

相当数量的滴定反应在非水溶剂中进行，进行非水滴定的原因有几种，例如样品在溶剂中的溶解性比在水中好，或者防止与水的副反应。

在非水溶剂中进行酸碱滴定有更多优点，酸或碱在有机溶剂中的酸性或碱性比在水中更强，水解性能相似的酸和碱在有机溶剂中可以进行反应。

### 弱酸或弱碱

如果酸或碱在水中非常弱，以致无法与样品反应，则可使用适当的非水溶剂来增强其相对酸/碱性。

以  $HClO_4$ （高氯酸）的  $CH_3COOH$ （乙酸）溶液为滴定剂，滴定非常弱的碱性物质就是利用了这个性质。在滴定剂中  $CH_3COOH_2^+$  离子生成为比高氯酸弱的醋酸，而  $CH_3COOH_2^+$  离子作为非常强的质子给体，向弱碱提供质子，于是此滴定剂就是超强酸溶液。

与一个弱碱反应，例如胺盐，在超酸的基体条件下，胺的相对碱性得到增加，因此在水溶液中无法进行的反应变成了可能，并且得到明显的拐点。

### **pK<sub>a</sub> 值相近的酸/碱的分离**

当分析含有相似 pK<sub>a</sub> 值的混合酸或碱的样品时，通常无法在滴定曲线上获得不同的等当点，因此看上去滴定曲线是一样的。

许多非水溶剂具有区分效应，使得那些在水中具有相似 pK<sub>a</sub> 值的酸/碱，在这类溶剂中可以分离开来。

例如电镀槽液中的混合酸滴定，HF、HNO<sub>3</sub> 和 CH<sub>3</sub>COOH 在水中很难检测到 3 个 EQP，而把样品溶于丙酮和异丙醇的混合溶剂中进行滴定，就可以完全实现分离并获得 3 个等当点。



## 7. 词汇表

滴定 (Titration)	化学定量分析方法，滴定剂与样品中的被测物发生反应，通过测定消耗的滴定剂体积，换算得到样品中被测物的含量，换算基于该反应的化学计量法。（同义词：容量分析法(Volumetry)，滴定测量(Titrimetry)）
滴定剂 (Titrant)	一种已知精确浓度的化学试剂溶液，通过标定测定其浓度。
基准物 (Primary Standard)	用于标定滴定剂浓度的、高纯度的、具有计量证书的物质。
指示 (Indication)	监测反应过程、发现滴定终点的过程，例如，电位测定法（电极），或指示剂颜色法。
滴定终止 (End of titration)	当预期的终点或等当点达到时，滴定停止，评估在这一点时滴定剂消耗的体积。根据化学性质，在一个滴定中可以有 1 个以上的等当点。
等当点 (Equivalence point)	添加的滴定剂的量与样品中被分析物的量完全相等，也就是相等物质的量（当量）那一点。
被分析物 (Analyte)	通过滴定，测定出的样品中特定的化学成分。
标定 (Standardisation)	通过高纯度的化学物质（基准物），测定滴定剂的浓度。
化学计量法 (Stoichiometry)	反应物和产物的摩尔或物质的量的关系，反应物一定是以固定的比例进行反应的。

## 8. 文献

1. METTLER TOLEDO, "Good Laboratory Practice in the Titration Lab" Applications Brochure 14, ME-51724908, 06/97
2. METTLER TOLEDO, "Guidelines for Result Check, Method Validation and Instrument Certification" Applications Brochure 15, ME-51724910, 05/97
3. METTLER TOLEDO, "Validation of Titration Methods" Applications Brochure 16, ME-51724908, 09/96
4. ISO 5725-1 1994 (see <http://www.iso.org>)
5. D.C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis", 5th Edition, W.H. Freeman and Company, 1998
6. METTLER TOLEDO, "Standardization of Titrants", UserCom 1, Spring 1998
7. METTLER TOLEDO, "Fast yet Accurate: Ideal Parameters for your Titration", UserCom 3, June 1999
8. METTLER TOLEDO, "Tips and Tricks for Practical Daily Use", UserCom 6, June 2001
9. METTLER TOLEDO, "Potential Sources of Error in Titration", UserCom 9, August 2004
10. METTLER TOLEDO, "Fundamentals of Titration", 1998, Pages 137-140
11. METTLER TOLEDO, "A Guide to pH Measurement – the theory and practice of laboratory pH applications", 2007
12. Bureau international des poids et mesures, le système international d'unités (SI), 5th French and English Edition, BIPM, Sèvres 1985
13. IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature, Pergamon Press, 1978, page 175 ff. See also DIN 32625
14. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.

# 滴定基础

这本手册围绕滴定分析技术做了全面的介绍，具体内容有以下几点：

- a) 什么是滴定，如何应用于不同的工业部门？
- b) 当代是如何进行滴定的？
- c) 为了获得最精确的结果，滴定中需要考虑哪些问题？
- d) 与滴定相关的化学原理是什么？

滴定基础概述了滴定的发展方向以及良好的日常滴定操作中必须注意的事项。

[www.mt.com](http://www.mt.com)

For more information

**Mettler-Toledo AG, Analytical**  
Sonnenbergstrasse 74  
CH-8606 Schwerzerboch, Switzerland  
Tel. +41-44 806 77 11  
Fax +41-44 806 73 50

Subject to technical changes.  
© 09/2009 Mettler-Toledo AG  
Printed in Switzerland 51725228  
Market Support AnaChem