

# 极弱酸碱固定 pH 滴定法研究

徐 刚 薛 育成\*

## 摘 要

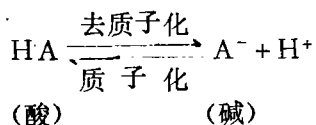
本文对极弱酸碱固定 pH 滴定法的原理、方法和应用进行了讨论。已用本法测定 4-氨基安替比林和氯化铵, 获得满意结果。相对标准偏差 0.21% 和 0.17%, 回收率 99.3—99.9%。

固定 pH 滴定法是利用极弱酸碱在水溶液中部分去质子化或质子化的非完全反应进行滴定的一种极弱酸碱新型分析方法。已有人将它用于测定硫酸钠<sup>[1]</sup>, 硼酸和醋酸钠<sup>[2]</sup>。本文对极弱酸碱固定 pH 滴定法的原理、方法作进一步讨论, 并用本法测定 4-氨基安替比林和氯化铵, 相对标准偏差分别为 0.21% 和 0.17%, 回收率 99.3—99.9%。

利用弱酸弱碱部分去质子化或部分质子化反应进行滴定的方法, 主要是线性滴定法<sup>[3]</sup>, 该法的计算十分繁杂, 需用计算机, 还需知道弱酸弱碱的离解常数。本文报导的方法所用仪器简单, 操作方便, 不必已知被滴酸碱的离解常数, 也不需知道滴定剂浓度。在所选的固定 pH 值, 只要有 40% 以上的被滴酸碱去质子化或质子化, 就可获得准确的分析结果, 适用于极弱酸碱的测定。比线性滴定法有明显的优点。

## 原 理

弱酸 HA 和弱碱 A<sup>-</sup> 的去质子化或质子化反应可统一表示为:



$$\text{HA 的去质子化常数: } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

溶液中弱酸的分布系数 (被滴定弱碱的质子化百分数):

$$\delta_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \quad (2)$$

\* 本院工业分析专业 88 级学生

将(1)、(2)结合,得到

$$\delta_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (3)$$

溶液中弱碱的分布系数(被滴定弱酸的去质子化百分数):

$$\delta_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \quad (4)$$

将(1)、(4)结合,得到

$$\delta_{\text{A}^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (5)$$

由(3)(5)两式可见,只要溶液温度和离子强度保持一定,那么,  $\delta_{\text{HA}}$  和  $\delta_{\text{A}^-}$  就只与弱碱或弱酸性质及溶液 pH 有关,而与弱酸或弱碱的浓度无关。当用强酸或强碱滴定至某一固定 pH 值时,  $\delta_{\text{HA}}$  和  $\delta_{\text{A}^-}$  就是只决定于弱碱或弱酸性质的常数。

而且 
$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{\text{强酸滴定剂消耗的摩尔数}}{\text{被滴定弱碱的摩尔数}} = \delta_{\text{HA}}$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{\text{强碱滴定剂消耗的摩尔数}}{\text{被滴定弱酸的摩尔数}} = \delta_{\text{A}^-}$$

当滴定剂浓度固定不变时,

$$\delta = \frac{\text{滴定剂消耗体积}}{\text{被滴定弱酸或弱碱的摩尔数}}$$

因此,用强碱(酸)滴定某弱酸(碱)至固定 pH 值时,滴定剂消耗体积与被滴定弱酸(碱)的摩尔数呈线性关系。据此,可用标准曲线法对未知溶液进行定量分析。而且,在所选固定 pH 值,只要有 40% 以上的被滴酸(碱)去质子化(质子化),就可得到准确结果。酸(碱)离解常数小至  $10^{-13}$  的极弱酸(碱),也可用本法滴定。

## 实 验 部 分

### 一、仪器与试剂

p<sup>HS</sup>-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂)

玻璃电极,饱和甘汞电极(上海电光器件厂)

氢氧化钠、氯化钾、4-氨基安替比林(AATP)、氯化铵均为分析纯

2 M 氯化钾作总离子强度调节剂

### 二、实验方法

#### 1.4-氨基安替比林(AATP)的滴定

于 20.00 ml KCl (2M) 和 10.00 ml NaOH (1M) 混合溶液中,分别加入 0.00\*、10.00、20.00、30.00、40.00 ml 0.2 M AATP (1:1 乙醇配制)溶液,加水至 100ml,用 1M HCl 溶液滴定,记录 pH~V\*\* 数据。

## 2. 氯化铵的滴定

于 20.00ml KCl (2M) 和 10.00ml HCl (1M) 混合溶液中, 分别加入 0.00\*、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00ml 0.5M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液, 加水至 100ml, 用 1M NaOH 溶液滴定, 记录 pH~V\* 数据。

\*空白溶液

\*\*滴定剂体积(ml)

## 结 果 与 讨 论

### 一、滴定曲线: 见图 1 和图 2

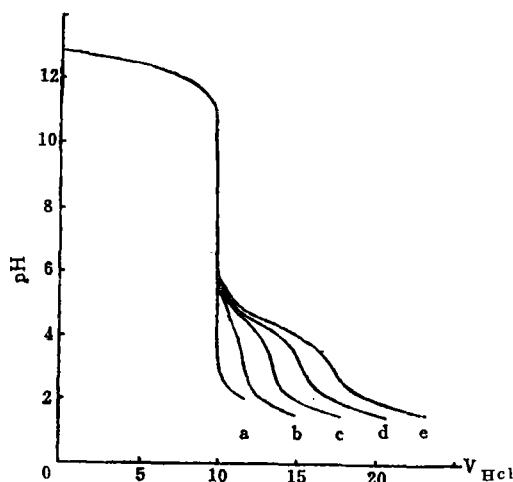


图 1 4-氨基安替比林(AATP)滴定曲线

- a. KCl+NaOH
- b. KCl+NaOH+2mM AATP
- c. KCl+NaOH+4mM AATP
- d. KCl+NaOH+6mM AATP
- e. KCl+NaOH+8mM AATP

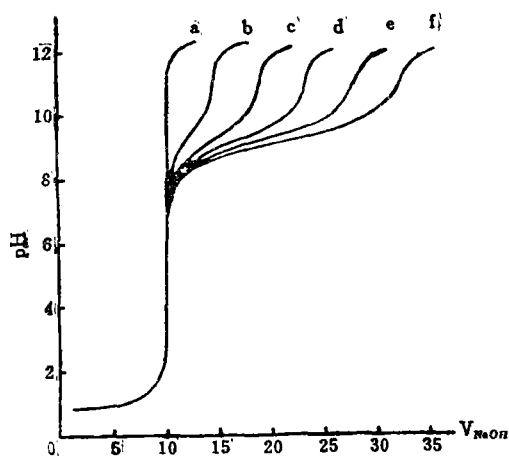


图 2  $\text{NH}_4\text{Cl}$  滴定曲线

- a. KCl+HCl
- b. KCl+HCl+2.5mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- c. KCl+HCl+5.0mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- d. KCl+HCl+7.5mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- e. KCl+HCl+10.0mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- f. KCl+HCl+12.5mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$

### 二、滴定剂体积与被滴定弱酸弱碱摩尔数的关系

由图 1 可见,  $\text{pH} > 6$ , 空白与 4-氨基安替比林滴定曲线完全重合, 4-氨基安替比林的质子化完全可以忽略, 这段滴定对 4-氨基安替比林的测定没有价值, 所消耗 HCl 体积为空白值。  $\text{pH} < 6$ , 由于 4-氨基安替比林浓度不同, 滴定曲线呈现差别。滴定时, 可记录  $\text{pH} 4 \sim 2$  间的实验数据, 见图 3。由图 3 可见, 在  $\text{pH} 3.5 \sim 2.5$ , 滴定剂消耗体积与 4-氨基安替比林的摩尔数成正比关系。选取  $\text{pH} 3.0$  作为固定  $\text{pH}$  值, 在图 3 中确定  $\text{pH} = 3.0$  时各 4-氨基安替比林含量所消耗的 HCl 体积, 用 HCl 消耗体积对 4-氨基安替比林摩尔数作图, 得到一条非常好的直线, 见图 5。直线的相关系数  $r = 0.999997$ , 稍微偏离原点, 作者认为是由于空白滴定有实验误差所造成。

用以定量分析的固定 pH 值, 应在  $\delta_{\text{HA}}$  或  $\delta_{\text{A}^-}$  大于 40%, 但滴定曲线还未变平之前的范围内选择。

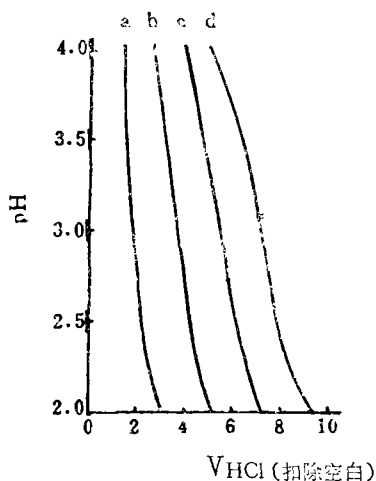


图3 不同含量 AATP 的滴定曲线

a. 2 mM    b. 4 mM  
c. 6 mM    d. 8 mM

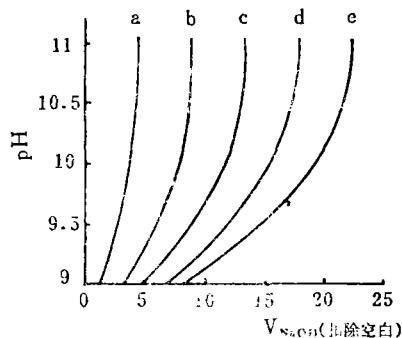


图4 不同含量  $\text{NH}_4\text{Cl}$  滴定曲线

a. 2.5 mM    b. 5.0 mM  
c. 7.5 mM    d. 10.0 mM  
e. 12.5 mM

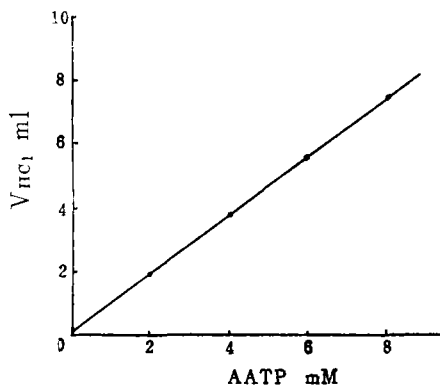


图5 HCl 消耗体积与 AATP 含量的关系

pH=3.0  
相关系数=0.999997

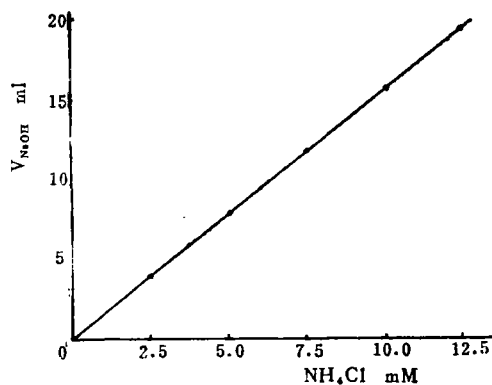


图6 NaOH 消耗体积与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  含量的关系

pH=10.0  
相关系数=0.999995

三、合成试样分析结果: 见下表

合成试样分析结果表

| 试样名称     | 加入量<br>(g) | 实测量<br>(g) | 相对标准偏差<br>(%) | 回收率<br>(%) |
|----------|------------|------------|---------------|------------|
| 4-氨基安替比林 | 1.057      | 1.056      | 0.21          | 99.9       |
|          | 1.057      | 1.054      |               | 99.7       |
|          | 1.057      | 1.051      |               | 99.4       |
|          | 1.057      | 1.052      |               | 99.5       |
| 氯化铵      | 0.4814     | 0.4779     | 0.17          | 99.3       |
|          | 0.4814     | 0.4798     |               | 99.7       |
|          | 0.4814     | 0.4795     |               | 99.6       |
|          | 0.4814     | 0.4793     |               | 99.6       |

四、若已知试样的大致含量,也可用单标准法计算未知酸(碱)含量。单标准法包括三次滴定,即空白、与试样含量相近的标准溶液和试样,且都滴定至同一 pH 值。计算公式为  $m_x = \frac{V_x}{V_s} m_s$ ,  $m_s$  和  $m_x$  代表标准溶液及试样摩尔数,  $V_s$  和  $V_x$  代表扣除空白后标准溶液及试样消耗的滴定剂体积。

五、本法不需知道滴定剂浓度,只需保持溶液温度和总离子强度恒定及整个滴定过程使用同一浓度的滴定剂,省去了标准溶液的标定手续,也避免了标定引入的误差。

## 参 考 文 献

- [1] Bela Noszál et al. Talanta, 1987; 34(4): 397
- [2] 陆晓华, 沈祥娣, 施文赵·理化检验·1989; 25(2): 101~102
- [3] 汪葆浚, 樊行雪, 吴婉华·线性滴定法·北京: 高等教育出版社, 1985: 32

## pH-fixed Titration of Very Weak Acids and Bases

Xu Gang Xue Yucheng

## ABSTRACT

A new, precise, accurate, simple, analytical methode of very weak acids and bases, pH-fixed titration, was reported in this paper. It utilizes the partial dissociation of acids or the partial protonation of weak bases and does not require knowledge of the equilibrium constants or the titrant concentrations. The present method has been used for the determination of 4-aminoantipyrine and ammonium chloride. The relative deviation is less than 0.2% and the rate of recovery is 99.3~99.9%.