

近年物理化学滴定进展 *

方国桢 ** 焦斌宗 ***

方 梅

(四川大学化学系 成都 610064) (华西医科大学药学院 成都 610041)

摘 要 评述了近五年国内外物理化学滴定(用作图确定终点)的新进展,内容包括:

(1) 光学滴定(含光度、荧光、磷光、化学发光滴定); (2) 电滴定(含电位、电导、电流、库仑滴定); (3) 量热滴定。每类滴定均再按滴定用介质分为水介质和非水介质滴定,按滴定反应分为酸-碱、氧化-还原、络合、沉淀滴定,按滴定方式分为直接滴定、代滴、回滴。引用文献 106 篇。

关键词 容量(滴定)分析 物理化学滴定 光学滴定 电滴定 量热滴定

1 水溶液滴定

1.1 光学滴定

方国桢^[1,2]曾广泛地评述了光学滴定(含分子吸收光度、分子发光-荧光、磷光、化学发光、旋光滴定)的进展。

1.1.1 单组分滴定 陈焕光等^[3]提出了光度滴定铜的新体系,其方法为在 pH 5.5, 510 nm 处,以 4-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯(5-Cl-PADAB)为指示剂,用乙二胺四正丙酸(EDTP)光度滴定 5 ~ 2000 μg 铜,已用于铅合金、铝合金、锌合金分析。玄志葵等^[4]在 575 nm 用 EDTA 光度滴定稀土合金钢中稀土总量,消除了背景干扰。杨建男等^[5]用流通池光度滴定法测酸碱滴定过程中随溶液 pH 变化吸光度的相应变化,以确定质子释放数目。杨建男等^[6]用光度滴定测络合物组成,比普通光度法手续简便,试剂用量少。施文建^[7]以柠檬酸-柠檬酸钠作催化剂,在 525 nm 处用三氯化钛光度滴定 4,4'-二氨基-乙基胺-2-磺酸中的氧化物。马敬堂等^[8]针对苦土(氧化镁)中测少量钙时,由于氢氧化镁吸附 Ca^{2+} ,致使终点(由红至黄)不明确,改为以紫脲酸铵为指示剂,用乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA)于 505 nm 处光度滴定苦土中少量钙(溶液由红色变为黄色),随即在 460 nm 处改用 EDTA 光度滴定镁(由黄变紫),妥善解决了终点判断问题。Басаргин 等^[9]测定铜合金中 0.05% ~ 0.13% 的铈时,先用阴离子交换剂分离干扰成分,用硫酸洗脱铈,然后于 617 nm 处,用二茂铁乙醇液光度滴定铈,相对误差小于

* 本文为国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

*** 本校 93 级分析专业硕士生。

1996 年 1 月 6 日收到初稿, 1996 年 4 月 10 日收到修改稿。

2%。Salinas^[10]用苯基乙酰氧肟酸作新的金属指示剂,于480 nm处光度滴定 Fe^{2+} 。Кузнецов等^[11]在乙酸盐缓冲液-丙酮介质中,以3-(苯基偶氮)-6-(2-磺苯基偶氮)铬变酸盐为指示剂,于638 nm处用二氯化钡选择性地光度滴定含氮杂环的磺酸盐(8-羟基喹啉-5-磺酸、8-羟基喹啉-2-磺酸、吡啶-3-磺酸)混合物, SO_4^{2-} 不产生干扰。

1.1.2 混合物中多组分不经分离光度滴定 方国桢等^[12]将氧化还原滴定与络合滴定合理组合,不经分离,先以1,10-二氮杂菲(Phen)为指示剂,用 Ce^{4+} 光度滴定 Fe^{2+} ,随即加过量EDTA,并降低pH,以二安替比林甲烷(DAM)作 Fe^{3+} 的新指示剂,用 Fe^{3+} 标液回滴余量EDTA,计算 Fe^{3+} 量,可测人工混合样(含 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的摩尔比可达1:5~5:1)中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} (测定波长均用530 nm使吸光度值适中),并用于硫酸亚铁铵试剂中这两组份测定。方国桢等^[13]又提出以四元络合指示体系,不经分离用EDTA连续光度滴定 Nd^{3+} 和 Fe^{3+} ,目视滴定的对比度也均大(分别为180 nm和130 nm),灵敏度高,可测混合物中摩尔数比为1:5至5:1的铁和钕。方国桢等^[14]又提出用指示剂兼作滴定剂,以去除指示反应与滴定反应对待测组分的竞争,使滴定体系简化,从而提高准确度。例如经比较研究了数种偶氮染料、三苯甲烷染料用于以抗坏血酸光度滴定 Ce^{4+} 后,选用偶氮肿Ⅲ作为连续滴定混合物中 Ce^{3+} 的指示剂兼光度滴定剂,可测 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} 摩尔比为1:10~10:1的混合物,此法具有普遍意义。方国桢等^[15]又提出以Phen为指示剂,在pH 2.6缓冲介质中,用 Ce^{4+} 氧化还原光度滴定 Fe^{2+} (615 nm处),在80℃左右,于480 nm处,用二安替比林甲烷(DAM)作 Fe^{3+} 的新指示剂兼光度滴定剂(DAM与 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ 形成三元混配络合物),在同一份试液中不经分离连续光度滴定混合物中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 。由于滴定剂与指示剂为同一物,故不存在指示反应与滴定反应间的竞争,可用于测含 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 摩尔比为1:8~30:1的混合物,并已用于硫酸亚铁药片和铁矿石的分析。方国桢等^[16]进一步考虑到用高敏显色剂作指示剂兼光度滴定剂,显然既可使滴定体系简化,又能使测定灵敏度高。为了同时兼具既灵敏,选择性又好,又能在控温加热下快速滴定并且操作简便,为此提出了一种新的光度滴定法,即向若干份同一含量的混合物(如含两组分)试液中加入同量指示剂和不同量滴定剂,稀释到同一体积后在不同温度下加热反应;或在同一温度下加热不同时间。利用待测两组分反应完全所需温度或时间的差异,分别测绘吸光度~滴定剂体积曲线,求出终点,便可连续测得两组分含量。此法已用于测定混合物中铈和铂(含量的摩尔比为5.5:1~1:4.1)比直接光度法允许干扰离子的量大而且种类多。国内近年尚无化学发光滴定方面的报道。

1.2 电导滴定

此法若不经预先分离,测得的只能是离子总量,难于选择性地测出混合物中各离子分量,故发展缓慢。刘辅英^[17]用氢氧化钠电导滴定羧化微球表面的羧基含量。Dermeik等^[18]基于亲油的季铵阳离子与任何一种阴离子(除 F^- 、 OH^- 外)生成离子对缔合物而难溶于水的特性,设计了测定阴离子总量的新方法:用氟化四正辛铵(比氢氧化四正辛铵稳定,且易制备)直接电导滴定(除 F^- 、 OH^- 外)阴离子如 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 HCOO^- 、 $(\text{COO})_2^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 等或它们的混合物。

1.3 电流滴定

Xavier^[19]在钛、钪共存下,用 Ti^{3+} 还原, Cr^{6+} 安培滴定测铈。肖满田^[20]以双石墨电极安培滴定法指示 EDTA 在较高酸度下滴定镀铬溶液中的铁的终点,避免了 Fe^{3+} 的水解,到达终点时电流突跃明显,响应较快。赵藻藩等^[21]将平行双柱(双铂丝)微电极用于安培滴定,获得比单盘微电极大几十到几百倍的稳态电流,不需搅拌,可准确滴定大于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 Vc,可用于生物样品、药物、蔬菜、水中 Vc 的分析。林文如^[22]根据二次测量极谱图中的峰高及对应滴定剂体积,按定量公式求出待测组分含量,简便,快速,已用于间接测定水中 ng/ml 级的 Al^{3+} ,此法被取名为新极谱双点滴定。

1.4 库仑滴定

此法在常量、超微量分析中应用较多,如用于测双烯^[23]、醛类^[24]、高分子和低分子有机硅中的氮^[25]、少量二巯基丙醇^[26]、金的纯度(用电生 Cu^{+} 滴定 98% ~ 99.5% 纯度的金)^[27]、植物(如大蒜)中挥发性油存在下的水分^[28]、硫分^[29]以及用动态和静态库仑滴定法研究合成的硫化钙,确定其组成和分子式^[30]等等。库仑滴定的主要误差之一是终点的判断(电位法和指示剂法指示其终点)为此人们作了不少工作。Olthuis^[31]使用离子敏感场效应晶体管(ISFET)作其指示电极,响应极快,化学计量点很易从滴定曲线的一阶导数确定。钱俊峰^[32]用微分原理只取终点信号的变化量来控制恒电流库仑滴定的终点。张春煦等^[33]用恒流电生 EDTA 滴定 Zn^{2+} ,以示波图上 Zn^{2+} 切口的突然消失为终点。用分析仪器自动控制库仑滴定终点有硬件判断和软件判断两法,彭介华等^[34]随计算机技术的发展,提出了一种硬件判断终点法,即一阶微分峰值(终点)自动跟踪法,可解决现行设定微分电位判断终点中存在的问题,已应用于石油化工、环境监测中的微量与超微量分析。吴振峰等^[35]曾提出三种软件判断终点法,即实时终点判断法、差分极值中点终点判断法、非实时终点判断法。在指示剂法方面,耿亚敏等^[36]用化学发光法确定库仑滴定的终点。林文如^[37]将电位双点法运用于库仑滴定中,推导了以离子选择性电极为指示电极的库仑双点滴定法定量公式和相对误差公式,不需找化学计量点,不要求电位有突跃,已用于测定 Cl^{-} 、 Br^{-} 、 I^{-} 和醋酸。该作者^[38]又以双极化电极为指示电极用于同一法中,给出了理论定量公式和相对误差公式。吴青等^[39]将高灵敏的催化动力学法和库仑滴定法相结合,用于测定抗癌药物乐疾宁中的主要成份 6-巯基嘌呤,方法准确、灵敏、快速、简单。

1.5 电位滴定

赵泓等^[40]将电位滴定与光度法相结合,用于研究均三溴氯磺酚的逐级离解常数、质子化常数及热力学参数。方梅等^[41]推导了一个电位滴定多元酸各级离解常数的通用公式,并用于一般法不能测的羟乙二膦酸。王志铿等^[42]将电位滴定与离子交换分离法相结合测定络合物的电性能和电荷数。魏永巨等^[43]基于酸碱滴定公式,导出由电位滴定数据计算弱酸电离常数和混合酸组分浓度的公式,按 Rosenbrock 算法设计程序,处理数据。林瑞洵等^[44]用甲基橙辅助指示酸碱电位滴定测脱乙酰甲壳质的脱乙酰度。曹琬如等^[45]用电位滴定测醋制延胡宝中的生物碱。游京晶等^[46]电位滴定食品中的亚硫酸盐,避免了样品中颜色的干扰和目视判断终点的误差。陈忠明等^[47]用 Ag^{+} 电极指示电位滴定啤酒中的 Cl^{-} ,测 12 次的变异系数为 0.65%。谢京燕用电位滴定法测甲醛,使用盐酸羟胺的水-乙醇液作滴定剂,而不用价格较高的自动电位滴定仪^[48]。叶美值^[49]用电位滴定评价环氧树脂质量的主要指标环氧值。王

翠英^[50]用电位滴定测三聚磷酸钠。王志铿等^[51]电位滴定混合酸中硫酸氢钠和醋酸各组份含量。李学美等^[52]用电位滴定快速分析磷矿石中磷。李习纯等^[53]用电位滴定测精矿中钴、镍、铜。杨化新等^[54]用电位滴定测胰激肽释放酶活力。林英成等^[55]使药物中的硫经氧弹燃烧转化为 SO_4^{2-} , 用 Pb^{2+} 滴定 (Pb^{2+} 选择性电极作指示电极)。

1. 5. 1 指示电极 彭慈贞等^[56]用 F^- 、 Ca^{2+} 、 CN^- 选择性电极电位滴定 Th^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Ag^+ , 更易消除共存离子干扰, 且不用作图法, 而按滴定体系中离子平衡关系, 用配位反应线性滴定方程, 由计算机程序运算求化学计量点。文献还报道了 NO_3^- 选择性电极^[57]、用硝酸铅滴定碳酸铋用的 Pb^{2+} 选择性电极^[58]、亚铁氰化钾滴定 Zn^{2+} 的石墨电极^[59]、电位回滴过剩的 EDTA, 以连续测 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 用的 Cu^{2+} 选择性电极^[60]、连续滴定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 用的 Ag^+ 选择性电极、用丁二肟恒电流电位滴定镍基电热合金中的镍用的极化电极, 大量常见的阳、阴离子不产生干扰。所用极化电极系统为 $\text{Pt}^{\oplus}/\text{SiC}^{\ominus}$ ^[61], 用四苯硼钠与溴化四甲铵 (TMAB) 生成缔合物, 制成 PVC 膜电极, 它对 TMAB 呈线性响应, 用于四苯硼钠滴定 TMAB^[62] 以含溴化十六烷基吡啶的四苯硼钠为电话性物的 PVC 膜制成对烷基吡啶类表面活性剂, 如溴化十五烷基吡啶 (PPB) 有响应的电化学传感器, 用于滴定青霉素提炼废水中低浓度的 PPB 和工业品中高含量 PPB^[63]。Wijesuriya^[64]在离子选择薄膜上涂一定量非选择性电荷载体, 例如二茂铁, 使响应时间从 19 s 缩短至 6 s, 而且选择性提高了 2 个数量级。其它选择性指示电极的使用也都不同程度地提高了电位滴定的选择性、抗干扰能力。

1. 5. 2 终点指示方法 除有仪器控制终点法^[65]外, 使用最广的是 Gran 作图确定终点法, 如郑荣庆等^[66]用酸滴定 NaAc, 用 Gran 作图法求终点, 并与非水目视滴定作了比较, 结果表明非水滴定更准确、可靠, 精密度更高, 但对溶剂要求严。Gran 作图波动性略大于非水滴定, 但因在水溶液中进行, 比较简便, 仅需在化学计量点前后读取 5 ~ 6 个数据, 将直线外推求终点。当滴定 NaAc 之类强碱弱酸盐时, 终点附近逆反应明显, 用作图法确定终点可免繁杂计算, 简便易行。其缺点是易受坐标纸精密度影响, 容易引入主观误差。但德忠^[67]用 Ag^+ 选择性电极作指示电极, 利用溶度积差异, 以 Ag^+ 电位滴定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- , Gran 作图求终点。此外, 确定终点的方法还有三切线法^[68]; 利用配位体系中的离子平衡关系导出配位反应的线性滴定方程, 通过计算机求终点法^[59]; 二次微商法^[71]; 界面电解池检测终点法^[69], 该法已用于碘量电位滴定 KIO_3 、 CuSO_4 、抗坏血酸、硫脲、丙酮; 银丝电极监测终点法, 用 AgNO_3 滴定 NaCl 以间接测 Pb^{2+} ^[70]; 带有双铂电极和极化电流产生器的控制滴定器确定终点法^[71]; 通过计算近似样条函数的二阶导数的零点来确定终点的方法, 此法对直接分析滴定数据, 尤其是微机控制的自动滴定有益^[72]; 利用神经网络的高度非线性, 按改进的反向传播神经网络模型, 在滴定突跃附近建立 $E \sim V$ 曲线的神经网络插值模型, 由二阶微商确定终点, 其相对误差不超过 0.1%, 计算机 CPU 处理时间不超过 20 s^[73]。李志良等^[74]建议将卡尔曼滤波法作为获得正确终点的一种有效校正工具, 它基于最小二乘原理解决统计估算问题, 对滴定过程状态变化或响应迟滞造成的影响均可校正, 将非平衡状态下的测量值校准到平衡状态之值。

1. 5. 3 滴定方法 (1) 电位单点滴定法^[75]: 张云只加一次滴定剂后测定试液的电位, 按单点滴定法算式求出被测物含量。他还研究了影响其准确度的因素, 该方法相对标准偏差和

相对误差一般小于 0.3%, 已用于酸碱、沉淀、氧化还原和络合滴定。(2) 电位双点滴定法^[79]: 只测两组 $E \sim V$ 数据, 用简单的计算公式直接计算分析结果, 该法不需找出化学计量点, 从而不要求有明显的滴定突跃, 简便、快速, 比其它方法准确度高, 已用于测巴比妥类^[77]、极弱碱 $(CH_2)_6N_4^4$ 和极弱酸 H_3BO_3 ^[78]。也可测三组 $E \sim V$ 数据来计算含量^[79]。我们认为应用这类方法的前提是: 所用指示电极, 不仅选择性好, 而且在所测浓度或活度范围内的电位响应值与待测组分浓度或其对数呈线性关系, 才能计算响应斜率 S ; 并且重复性应好, 响应斜率 S 才是常数; 两点电位的位置也需选择恰当。(3) 已知量加入~稀释电位滴定法^[80]: Midgley 等测辅助致冷剂棚砂-亚硝酸盐中痕量 Cl^- 时, 发现高浓度 NO_2^- 影响所有 Cl^- 选择性电极产生的电动势, 导致电极活性膜失去光泽, 为此他们先用氨基磺酸除去 NO_2^- , 使用 $AgCl$ 电极, 但 Hg_2Cl_2 电极更好, 即便如此由于电极对所测痕量 Cl^- 产生的是非能斯特响应, 若直接电位滴定则不准确, 因此作者提出了该法。(4) pH 电位滴定法: 周静等用其测定 Cd^{2+} —半胱氨酸—组氨酸络合的各级络合物稳定常数, 确定了络合物的主要存在形态, 并用 NMR、IR 法证实其结构^[81]。芦爱茹等^[82]测定氨基酸、二肽、三肽与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 配合物的稳定常数。(5) pH 滴定法: 它是滴定到一定的 pH 时即可根据滴定剂浓度、用量及有关公式计算被滴定组分含量的方法。此法比线性滴定法简单, 又避免了非水滴定所需有机溶剂, 可根据需要选用单点校正法或工作曲线法处理, 已用于直接滴定 10 种不同的极弱酸、碱, 相对误差为 0.2%^[83]。

苯酚的水溶液是极弱酸 ($K_a = 1.1 \times 10^{-10}$), 难于用一般酸碱滴定或电位滴定直接测定, 而用线性滴定的计算又较繁杂。陈怡红等^[84]用 pH 滴定法直接测定苯酚含量, 简便、快速, 检测下限 $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。徐刚等^[85]用 pH 滴定法, 不以当量定律为计算依据, 不需求化学计量点, 也不需知滴定剂浓度和有关弱电解质离解常数, 用单标准比较法、标准曲线法或线性回归法定量测定了苯酚和甘氨酸, 回收率在 99.4 ~ 101%。

1.6 量热滴定

这是一种按滴定反应的热效应来测定试液浓度的方法。由于每种化学反应都伴有反应热, 因此它是普遍可用的一类滴定法, 包括酸碱、沉淀、氧化还原、络合滴定、水溶液和非水溶剂滴定, 可测无机、有机物。但因各反应的热效应不同, 故灵敏度也不相同。离子强度、溶剂对量热滴定不干扰, 是值得研究的一种方法。张亚飞等^[86]用苯丙氨酸量热滴定法考察 15 个稀土元素离子与氨基酸在溶液中的配位作用。孟繁德等^[87]利用盐酸普萘洛尔中的 Cl^- 与 Ag^+ 的沉淀反应的热效应来测该药物的含量。

2 非水滴定

2.1 非水光度滴定

碱金属, 尤其是稀碱金属锂、铷、铯因其无显著的酸碱、沉淀、氧化还原和络合性质, 其滴定分析历来是个难题, 也极少报道。方国桢等^[88]提出了一种非水光度络合滴定法, 即用黄色的 $CuCl_2$ 丙酮溶液光度滴定 $LiCl$ 丙酮液, 终点得到橙色丙铜溶液 ($\lambda_{\max} = 475.2 \text{ nm}$), NH_4Cl 、 $NaCl$ 、 KCl 、 $RbCl$ 、 $CsCl$ 的存在不干扰 $LiCl$ 的滴定, 且经回滴可测出所有铵盐、碱金属盐总量, 还可连续滴定含摩尔数比为 1:5 ~ 5:1 的锂与其它碱金属氯化物的二元混合物中各组分。还发现离子势和生色性能与 $CuCl_2$ 相近的 $CoCl_2$ 、

NiCl_2 的丙酮或乙醇溶液也可作为锂盐的光度滴定剂, 并由此认为非水光度络合滴定可能成为碱金属分析的一条新途径。

2.2 非水电滴定

Yoshimura 等^[9]在非水介质二甲基甲酰胺和六甲基磷酰胺介质中, 以乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 电导滴定 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} 的铜铁试剂螯合物。梁龙华^[9]以甘汞电极作参比电极, 玻璃电极为指示电极, 用甲醇钠电位滴定除草剂绿黄隆, 并与指示剂确定终点法相比较, 两者结果基本一致, 但电位滴定终点突跃更明显。李新等^[9]用氧瓶燃烧后电位滴定测维生素 B1 及其片剂。李习纯等^[9]在水溶液中用 F^- 电位滴定 Al^{3+} , 由于逐级络合, 无明显突跃, 改用乙醇-水介质则突跃明显。

3 滴定装置的改进

3.1 微型化和自动化

人所共知, 常量 (大于 1%) 滴定分析通常使用 $0.01\text{mol/L} \sim 0.1\text{mol/L}$ 浓度的滴定剂约 20 ml, 由于普通滴定管最小读数为 $\pm 0.02\text{ml}$, 故相对滴定误差可小到约 $\pm 0.1\%$, 但当被测组分含量小于 1% 时, 若仍用上述浓度滴定剂, 则耗量减少, 绝对误差不变, 相对误差增大。市售微量滴定管的最小读数可准至 $\pm 0.001\text{ml}$, 其结构与常量滴定管类似, 皆用玻塞 (或玻珠) 控制滴定剂用量, 难免渗漏, 实际准确度欠佳。陈剑宏等^[9]用隔膜调节代替活塞, 用厚壁毛细管代替滴定管, 设计了一种微型滴定管, 已用于以碘量法滴定铜合金中的铜, 以非水滴定测烟草中的尼古丁, 滴定剂用量仅为常量法的 $1/25$ 。方建安等^[9]用阿基米德原理设计了一种新型数字显示自动滴定管, 用新型注射器输送滴定剂, 准确度高。采用聚四氟乙烯制旋转阀, 能用于强碱、高氯酸等滴定剂, 扩大了方法的应用范围。该阀与 MIA 微机化多功能离子分析器组成滴定系统, 提高准确度。Reis 等^[9]在自动电位滴定装置中增加了一个用微机控制的逐步加入滴定剂装置, 可将滴定剂自动地同时输送到 6 个滴定池中, 用于 KCl 存在下以氢氧化钠滴定盐酸。朱建中等^[9]用自制的 FDT-1 型光纤双波长光度测定仪与自动加液器和同步记录仪装配成半自动光度测定仪, 精密度、准确度、灵敏度都较好。由于测量双波长信号, 因此可减少悬浮物样品背景的干扰。由于其使用了光纤材料, 可用于高温、高压、强电磁、放射性、易燃、易爆环境中的分析。该滴定过程仅需 $1 \sim 2\text{min}$, 适用于指示剂易褪色的情况。谭爱民等^[9]认为流动注射装置简单、滴定速度快、试剂和试样消耗少, 组装方式灵活、应用较广, 但测量信号与被测组份浓度的对数值成线性, 准确度较差, 应用受限, 而常规滴定的分析信号与被测组分浓度成线性, 但速度慢, 消耗试剂及试样量大、通用性差。他们将两者结合, 提高了准确度、线性相关系数为 0.9999, 变异系数为 0.4%。Clark 等^[9]将常规滴定分析与逆流动注射相结合, 实现滴定分析自动化, 而且比绝大多数 FIA 的单向连续流动注射方式灵敏度高。

3.2 终点指示装置更灵敏、直观

姚守拙等^[9-10]用压电石英晶体检测器监测滴定反应过程中振荡晶体的频率变化来确定终点, 已用于酸碱滴定, 据报道比一般的电导滴定和一般的高频 (示波) 滴定更灵敏, 又用于沉淀滴定、络合滴定和氧化还原滴定, 可测 10^{-5}mol/L 的低含量, 且可允许大量未反应的电解质存在, 操作也较简便。他们对此方面作了一系列创新性工作。

Abramovic 等^[103]用计算机建立了一种确定催化滴定终点的最佳手续,以积分或导数模式记录模拟滴定曲线。在催化滴定中确定终点的最佳方法是,将化学计量点前后积分催化滴定曲线的直线部分外推,但当计量点前后所测参数变化缓慢时,最好是记录导数滴定曲线。作者强调,任何情况下,必须对空白滴定进行校正,他们以稍过量 Ag^+ 催化指示反应(高硫酸盐-对氨基苯磺酸-2,2'-联吡啶)来测定 mg 级 Br^- 和 I^- 。Moreno 等^[104]用反射光纤 pH 传感器(聚四氟乙烯膜作界面,将甲酚红固定于阴离子交换剂上)监测酸碱滴定终点,所需样品量少,每次加入滴定剂后响应时间仅需 $0.5 \sim 1.0 \text{ min}$,且可测浑浊和有色试液,相对标准偏差约 1%,准确度很高。Olthuis 等^[31]用离子敏感场效应管(ISFET)作指示电极监测用电生 H^+ 或 OH^- 库仑滴定 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 碱或酸时的终点,到达平衡时间仅需 $0.5 \sim 10 \text{ s}$ 。虞淳等^[105]研究了 ISFET 库仑滴定系统和集成库仑滴定传感器。陈伟平等^[106]研究了 pH-ISFET 库仑滴定系统的特性,提出了一种带搅拌器、辅助电极有屏蔽功能的 pH-ISFET 系统,使器件制作更为简便,滴定剂均匀分布更快,减少了干扰,加宽了检测范围。

物理化学滴定分析是其它分析方法难能代替的一大类测试方法,由于它自身的特点和用途,继续对它从多角度思考,多方面发展,对人类定是有益的,不能简单地把它看作是一类“古老的”、“传统的”方法而予轻视。

参考文献

- [1] 方国桢, 颜伯举. 分析试验室, 1989, 8 (1): 27
- [2] 方国桢. 光学滴定进展, 全国第四届重金属分析会议特邀大会报告, 1991年11月, 成都
- [3] 陈焕光, 林如诚, 李明芫, 王 萍, 陈永兆. 分析试验室, 1991, 10 (2): 28
- [4] 玄志葵, 江崇球. 冶金分析, 1992, 12 (6): 42
- [5] 杨建男, 张燕华, 邵明昇. 分析化学, 1993, 21 (2): 228
- [6] 杨建男, 刘 俊, 王 瑞. 分析化学, 1993, 21 (11): 1279
- [7] 施文建. 化学世界, 1990, 31 (1): 23
- [8] 马敬堂, 董立建. 化学世界, 1994, 35 (2): 85
- [9] Басаргин Н Н, Соколова Л Д, Резник Л В. Зав. Лаб., 1991, 57 (3): 9
- [10] Salinas F, Cortes G, Estela J M, Cerda V. Quim. Anal. (Barcelona), 1990, 9 (3): 289
- [11] Кузнецов В В, Якубович Л М. Жур. Анал. Хим., 1990, 45 (11): 2204
- [12] 方国桢, 吴明君, 郑永红, 胡俊祥. 中国化学会全国首届现代光度分析学术会议论文集, 成都: 四川大学出版社, 1991年, 168
- [13] 方国桢, 钟鸿英, 刘国慧. 分析测试学报, 待发表
- [14] 方国桢, 刘 惠. 第二届国际华裔学者分析化学研讨会文集, 广州: 暨南大学出版社, 1995, 39
- [15] 吴明君. 四川大学硕士论文 (1992)
- [16] 方国桢, 刘国慧. 第二届国际华裔学者分析化学研讨会文集 (特邀报告), 广州: 暨南大学出版社, 1995, 41
- [17] 刘辅英. 分析测试通报, 1990, 9 (4): 60

- [18] Dermeik S, Sassin Y. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 238 (2): 389
- [19] Xavier M, Nair P R, Lohithakshan K V, Marathe S G, ain H C. *J. Radioanal Nucl. Chem.*, 1991, 148 (2): 251
- [20] 肖满田. 理化检验 (化学分册), 1992, 28 (1): 15
- [21] 彭文峰, Seddon B J, 张学记, 周性尧, 赵藻藩. 分析化学, 1992, 20 (7): 838
- [22] 林文如. 环境化学, 1990, 9 (3): 77
- [23] 徐礼荣, 蔡雪梅. 分析化学, 1992, 20 (9): 1028
- [24] 杨生平, 王昌益. 化学传感器, 1991, 11 (3): 33
- [25] 谢择民, 王清正, 彭文兵, 郑军, 姚燕斌, 李光亮. 分析化学, 1993, 21 (2): 206
- [26] 卢宗桂, 黄印平, 缪纲, 高鸿. 分析实验室, 1990, 9 (6): 34
- [27] 董守安. 分析实验室, 1991, 10 (5): 19
- [28] Pawlowski W, Just-Brochowska B. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1988, 33 (5): 717
- [29] Wils K D, Huffman Sr E W D, Huffman Jr E W D. *Microchem J*, 1990, 41 (2): 139
- [30] 董守安, 赵怀志, 罗一江. 化学学报, 1990, 48 (8): 766
- [31] Olthuis W, Luo J, Van der Schoot B H, Bergveld P B M, Van der Linden W E. *Anal. Chem. Acta*, 1990, 229 (1): 71
- [32] 钱俊峰. 分析仪器, 1990, (3): 49
- [33] 张春煦, 陈进生, 张素锦. 分析化学, 1991, 19 (6): 731
- [34] 彭介华, 黎福海, 曾莹. 分析化学, 1992, 20 (10): 1222
- [35] 吴振峰, 彭介华. 分析化学, 1991, 19 (9): 1011
- [36] 耿亚敏. 山东师范大学学报 (自然科学版), 1991, 9 (2): 46
- [37] 林文如. 分析化学, 1993, 21 (1): 36
- [38] 林文如. 应用化学, 1992, 9 (5): 113
- [39] 吴青, 李汉青, 胡荫华. 分析测试通报, 1992, 11 (5): 79
- [40] 赵泓, 王东红, 王立平, 朱传征. 分析化学, 1993, 21 (12): 1446
- [41] 方梅, 董晓禾, 吕太平, 尹光华. 中国药学杂志, 1995, 30 (2): 100
- [42] 王志铿, 陈显堂, 张昇辉, 王宗廷. 分析实验室, 1993, 12 (6): 48
- [43] 魏永巨, 李克安. 分析实验室, 1991, 10 (2): 25
- [44] 林瑞洵, 蒋苏洪, 张慕珊. 化学通报, 1992, (3): 39
- [45] 曹琬如, 钱大公, 陈瑞. 中成药, 1993, 15 (3): 20
- [46] 游京晶. 食品与发酵工业, 1993, (3): 60
- [47] 陈忠明, 李家胜. 食品与发酵工业, 1993, (4): 48
- [48] 谢京燕. 化学通报, 1990, (5): 39
- [49] 叶美值. 化学世界, 1990, 31 (11): 507
- [50] 王翠英. 日用化学工业, 1991, (1): 40
- [51] 王志铿, 陈显堂, 王宗庭. 分析测试通报, 1991, 10 (2): 56
- [52] 李学美, 黄均麟, 秦永光, 毛云飞. 化学传感器, 1994, 14 (2): 152
- [53] 李习纯, 曾斌礼. 冶金分析, 1994, 14 (5): 19
- [54] 杨化新, 沈佳, 刘金秀. 药物分析杂志, 1994, 14 (2): 9
- [55] 林英成, 许东航, 李新, 韩加怡. 现代应用药学, 1994, 11 (5): 41
- [56] 彭慈贞, 杨卫宁. 化学传感器, 1992, 11 (2): 32
- [57] 刘兴德. 理化检验 (化学分册), 1993, 29 (1): 12

- [58] Моисеевич О Ю, Темаева В М, Уразалина Г С, Миркин В А, Чебогарев В Е. Зав. Лаб., 1991, 57 (3): 16
- [59] Берестецкий В И. Зав. Лаб., 1991, 57 (2): 17
- [60] 李习纯. 冶金分析, 1994, 14 (2): 41
- [61] 肖满田. 冶金分析, 1992, 12 (1): 39
- [62] Holten C L M, Stein H N. Analyst, 1990, 115 (9): 1211
- [63] 陈学诚, 董文庚, 李萍, 郭延文, 王淑惠. 化学世界, 1990, 31 (4): 178
- [64] Wijesuriya D, Root D P. Anal. Chim. Acta, 1990, 236 (2): 445
- [65] 岳明旺. 中国药学杂志, 1993, 28 (1): 40
- [66] 郑荣庆, 李光秀, 邵超, 董成明. 理化检验 (化学分册), 1990, 26 (5): 262
- [67] 但德忠, 姚红英. 矿物岩石, 1991, 11 (2): 108
- [68] 邱澄铨, 雷良萍. 理化检验 (化学分册), 1990, 26 (6): 353
- [69] Yang S. P, Wang C. Y. Anal. Chim. Acta, 1989, 221 (2): 341
- [70] Godinho O E S, Rohwedder J J R, Eberin M N, Aleixo L M, Neto G O. Talanta, 1991, 38 (2): 213
- [71] Arafat T. Anal. Lett, 1990, 23 (2): 311
- [72] Ren K. Talanta, 1990, 37 (7): 667
- [73] 蔡煜东, 吴伟, 甘骏人, 姚林声. 分析化学, 1993, 21 (4): 439
- [74] 李志良, 钱锋, 石东明, 潘忠孝. 分析仪器, 1989, (4): 35
- [75] 张云. 分析化学, 1993, 21 (7): 796
- [76] 林文如, 李长华. 分析试验室, 1994, 13 (1): 35
- [77] 林文如, 张焕新. 分析试验室, 1993, 12 (6): 50
- [78] 林文如. 分析化学, 1990, 18 (7): 633
- [79] 李长华, 林文如, 王昆建, 孙红. 分析化学, 1992, 20 (10): 1202
- [80] Midgley D, Gatford C. Microchem. J., 1990, 42 (2): 225
- [81] 周静, 雷金玲, 陈智. 分析化学, 1992, 20 (8): 914
- [82] 芦爱茹, Lesis D. P., Jan E. G.. 高等学校化学学报, 1992, 13 (3): 322
- [83] 张大伦. 分析试验室, 1993, 12 (6): 45
- [84] 陈治红, 周瑛. 分析试验室, 1990, 9 (6): 39
- [85] 徐刚, 卫平, 薛育成, 虞兴东. 分析测试通报, 1992, 11 (1): 68
- [86] 张亚飞, 牛春吉, 倪嘉纘. 化学学报, 1992, 50 (2): 135
- [87] 孟繁德, 张友香, 赵全芹, 徐丽君. 现代应用药学, 1990, 11 (2): 45
- [88] 方国桢, 胡俊祥. 分析试验室, 1990, 9 (6): 42
- [89] 吉村长藏, 八木田吉信. 分析化学 (日文), 1989, 38(6): 267
- [90] 梁龙华. 农药, 1990, 23 (3): 26
- [91] 李新, 刘滔. 药物分析杂志, 1994, 14 (1): 62
- [92] 李习纯, 曾斌礼. 高等学校化学学报, 1992, 13 (6): 756
- [93] 陈剑宏, 徐华华. 化学通报, 1992, (4): 45
- [94] 方建安, 陈亚华, 蒋为民, 孔令春. 分析仪器, 1994, (1): 9
- [95] Reis B F, Godinho O G S, Aleixo L M, Rohwedder J J R. Anal. Chim. Acta, 1989, 222 (2): 379
- [96] 朱建中, 金云龙, 薛静琪. 环境科学, 1989, 10 (2): 50
- [97] 谭爱民, 马万培, 许亚春, 毛闹章, 黄家林, 徐金华, 赵新那. 分析化学, 1994, 22 (5): 482

- [98] Clark G D, Zable J, Ruzicka J, Christiam G D. *Talanta*. 1991, 38 (2): 119
- [99] Yao S Z, Mo Z H, Nie L H. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 229 (2): 205
- [100] Yao S Z, Mo Z H, Nie L H. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 230 (1): 51
- [101] Mo Z H, Nie L H, Yao S Z. *Anal. Chim. Acta*, 1991, 246 (2): 42
- [102] Idem. *Anal. Chim. Acta*, 1991, 246 (2): 421
- [103] Abramoric B F, Gaal F F. *Analyst*, 1990, 115 (6): 715
- [104] Moreno M C, Jimenez M, Conde C P, Camara C. *Anal. chim. Acta*, 1990, 230 (1): 35
- [105] 虞 惇, 陈伟平, 王东红, 姚建庭, 王贵华. *化学传感器*, 1994, 14 (2): 136
- [106] 陈伟平, 王东红, 虞 惇, 王贵华. *化学通报*, 1994, (5): 62

Recent Advance on Physico-chemical Titration

Fang Guozhen Qiao Binzong

(Department of Chemistry, Sichuan (Union) University, Chengdu 610064)

Fang Mei

(School of Pharmacy, West China University of Medical Sciences, Chengdu 610041)

Abstract Advance on physico-chemical titrations (i. e. detection of the end-point by plotting) in recent 5 year is reviewed. It contains 1) optical titrations (including photometric, fluorometric, phosphorometric and chemiluminescent titrations), 2) electrometric titrations (including potentiometric, conductometric, amperometric and coulometric titrations and 3) calorimetric titration: (1) each of them is subdivided into aqueous and nonaqueous titrations according to the media used for the titration, (2) acid-base, redox, precipitation and complexation titrations according to the reaction included and (3) direct, replacement and back titrations according to the titration models. 106 references are cited.

key words Volumetric (titrimetric) analysis Physico-chemical titration Optical titration Electrometric titration Calorimetric titration