



# 碘量法滴定分析中影响分析质量因素的研究

邢书才, 杨永, 岳亚萍, 张覃, 赵彦辉, 杨刚

(国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室, 环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

**摘要:** 对滴定分析中影响分析质量的主要因素进行分析和论述。以滴定分析中最具代表性的碘量法为测定实例, 采用现行国家标准分析方法对实际待测样品进行分析测定。根据实测数据, 对滴定分析中影响质量的因素进行深入剖析, 论述在样品滴定测定中, 由于被测样品与碘标准溶液加入量比不恰当、平行测定中的不规范操作、滴定终点判断的不合理等问题, 对滴定实验结果产生的影响。同时根据这些影响因素, 分别从待测样品与标准溶液的加入量、样品平行测定的正确操作、滴定终点判断中指示剂的加入时机、滴定速度等方面提出相关建议。可为检测实验室滴定分析和相关分析方法的实施提供技术支持。

**关键词:** 碘量法; 滴定分析; 分析质量

中图分类号: O657.3; X832

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2018)09-0044-07

## The study on the factors affecting analysis quality in iodometric titration

XING Shucui, YANG Yong, YUE Yaping, ZHANG Qin, ZHAO Yanhui, YANG Gang

(State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials Study, Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The main factors affecting analysis quality were analyzed and discussed in the titration experiments. The most representative iodometric method in the titration analysis was taken as an example and the present national standard analytical method was used to analyze and measure the actual sample. The influencing factors of the analytical quality in the titration analysis were analyzed based on the actual measurement data. Moreover, this paper discussed the influence in detail on the titration experimental results in the sample titration caused by the inappropriate proportion of the sample and the iodine standard solution, the non-standard operation in the parallel determination and the unreasonable judgment of the titration end point. Meanwhile, relevant suggestions were given in the aspects of the amount of standard solution into the sample, the correct operation of the parallel sample, the timing adding the indicator in the titration end point and the titration rate according to these influencing factors. This study can provide technology support for the laboratory titration analysis and relative analysis method.

**Keywords:** iodometric method; titration analysis; analysis quality

收稿日期: 2018-04-12; 收到修改稿日期: 2018-05-08

基金项目: 国家标准化管理委员会国家标准制修订项目(S2012041)

作者简介: 邢书才(1958-), 男, 北京市人, 教授级高级工程师, 主要从事环境监测和国家标准的研究。

通信作者: 赵彦辉(1990-), 男, 山东济宁市人, 工程师, 硕士, 主要从事持久性有机污染物的防治。

## 0 引言

滴定分析作为经典的基准测量方法,被化学检测分析实验室广泛采用。它是一种简便、快速和应用广泛的定量分析方法,在常量分析中有较高的准确度。依据反应类型的不同,主要可分为酸碱滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法和沉淀滴定法等。碘量法是氧化还原滴定法中最常用的分析方法,以碘作为氧化剂,或是以碘化物(如碘化钾)作为还原剂进行滴定的方法,用以测定物质的含量。现行国家标准对硫化物、水中甲醛、空气中二氧化硫和水中挥发酚等测定方法中<sup>[1-4]</sup>,都要用到碘量法进行测定或标定,进而得到测定结果或配制测定方法对应的标准溶液。实际应用中发现,这些测定方法在运用碘量法时,均存在被测样品与碘标准液的加入量比不恰当,致使滴定液的消耗达不到方法分析误差的要求。分析过程的不规范操作,也是导致产生较大分析误差的重要因素。以往对碘量法质量控制方面的文献报道较少,且大多涉及滴定终点误差评价以及减少误差方式的基本论述<sup>[5-8]</sup>,而对产生上述误差因素的实质性研究工作,近年来少有报道。本工作在对这些问题进行深入研究的基础上,提出了修正意见和相关建议。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验仪器

25 mL、50 mL 滴定管(A级,上海玻璃仪器厂);250 mL 碘量瓶(A级,上海玻璃仪器厂);各种规格移液管、容量瓶(A级,德国 Brand 公司)。

### 1.2 主要试剂

硫化钠(AR, ACROS);甲醛( $\rho=1.1$  g/mL,国药集团化学试剂有限公司);硫化钠贮备液(1 mg/mL);甲醛贮备液(1.0 mol/L);碘标准溶液( $1/2 I_2=0.1$  mol/L),碘标准溶液( $1/2 I_2=0.05$  mol/L,  $1/2 I_2=0.012 5$  mol/L,  $1/2 I_2=0.01$  mol/L,由 0.1 mol/L 碘标准溶液稀释而成);硫代硫酸钠溶液(0.1 mol/L,国家化学试剂质检中心);硫代硫酸钠溶液(0.05 mol/L, 0.012 5 mol/L,由 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液稀释而成);碘化钾(GR,国药集团化学试剂有限公司);亚硫酸钠(AR,国药集团化学试剂有限公司);EDTA-2Na 溶液( $\rho=0.50$  g/L);酚(99.5%, ACROS);溴酸钾溶液(0.1 mol/L);乙酸锌溶液(220 g/L);乙酸锌-乙酸钠溶液(含乙酸锌 50 g/L 和乙酸钠 12.5 g/L);亚硫酸钠溶液( $\rho(Na_2SO_3)=1$  g/L);酚标准贮备液(500 mg/L,

GSB07-1281——2000,环保部标准样品研究所)。

硫化物储备液 [ $\rho(S^{2-})\approx 1$  mg/mL]配制:取一定量硫化钠晶体( $Na_2S\cdot 9H_2O$ ),用少量纯水清洗表面,并用滤纸吸干。称取 0.75 g,用煮沸放冷的纯水溶解并定容到 100 mL。

甲醛储备液 [ $\rho(HCHO)\approx 1$  mg/mL]:吸取 0.56 mL 甲醛试剂(甲醛含量为 36%~38%),用水稀释至 200 mL,摇匀。

甲醛储备液 [ $\rho(HCHO)\approx 1.2$  mg/mL]:吸取 4 mL 甲醛试剂(甲醛含量为 36%~38%),用水稀释至 1250 mL,摇匀。

亚硫酸钠溶液 [ $\rho(Na_2SO_3)=1$  g/L]:称取 0.2 g 亚硫酸钠( $Na_2SO_3$ ),溶于 200 mL EDTA-2Na 溶液中,缓缓摇匀以防充氧,使其溶解。放置 2~3 h 后标定。此溶液每毫升相当于 320~400  $\mu$ g 二氧化硫。

碘贮备液 [ $c(1/2I_2)=0.10$  mol/L]:称取 12.7 g 碘( $I_2$ )于烧杯中,加入 40 g 碘化钾和 25 mL 水,搅拌至完全溶解,用水稀释至 1000 mL,贮存于棕色细口瓶中。

## 2 实验方法

### 2.1 标准方法中滴定分析存在问题的比对分析

分别按 GB/T 5750.5——2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(简称标准法 1)和 GB16489——1996《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(简称标准法 2)中的滴定方法,对硫化物贮备液进行标定分析;分别按 GB/T 5750.10——2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(简称标准法 3)和 HJ601——2011《水质甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》(简称标准法 4)中的滴定方法,对甲醛贮备液进行标定分析。同时进行改进后的实验分析。

#### 2.1.1 标准法 1 的滴定方法

1)原滴定方法:取 5 mL 乙酸锌溶液(220 g/L)置于 250 mL 碘量瓶中,加入 20.00 mL [ $\rho(S^{2-})\approx 0.1$  mg/mL]的硫化物标准储备液及 25.00 mL (0.012 5 mol/L)的碘标准溶液,同时用纯水作空白试验。各加 5 mL (1+9)盐酸溶液,摇匀,于暗处放置 15 min,加 50 mL 纯水,用 [ $c(Na_2S_2O_3)=0.012 5$  mol/L]的硫代硫酸钠标准溶液滴定,至溶液呈淡黄色时,加 1 mL (5 g/L)的淀粉溶液,继续滴定至蓝色消失为止。

2)改进后滴定方法:取 5 mL 乙酸锌溶液(220 g/L)置于 250 mL 碘量瓶中,加入 10.00 mL [ $\rho(S^{2-})\approx 0.1$  mg/mL]的硫化物标准储备液及 30.00 mL (0.012 5 mol/L)

的碘标准溶液,同时用纯水作空白试验。各加 5 mL (1+9)盐酸溶液,摇匀,于暗处放置 15 min,加 50 mL 纯水,用 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.012\ 50\ \text{mol/L}]$ 的硫代硫酸钠标准溶液滴定,至溶液呈淡黄色时,加 1 mL (5 g/L)的淀粉溶液,继续滴定至蓝色消失为止。

### 2.1.2 标准法 2 的滴定方法

1)原滴定方法:取 10 mL 乙酸锌-乙酸钠溶液(含乙酸锌 50 g/L 和乙酸钠 12.5 g/L)于 250 mL 碘量瓶中,加入 10.00 mL  $[\rho(\text{S}^{2-})\approx 1\ \text{mg/mL}]$ 的硫化物标准储备溶液及 20.00 mL  $[c(1/2\text{I}_2)=0.10\ \text{mol/L}]$ 的碘标准溶液,用水稀释至 60 mL,加 5 mL (1+5)硫酸溶液,立即密塞摇匀。于暗处放置 5 min 后,用 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\ \text{mol/L}]$ 的硫代硫酸钠标准溶液滴定,至溶液呈淡黄色时,加 1 mL (1 g/100 mL)的淀粉溶液,继续滴定至蓝色消失为止。同时以 10 mL 纯水作空白试验。

2)改进后滴定方法:取 10 mL 乙酸锌-乙酸钠溶液(含乙酸锌 50 g/L 和乙酸钠 12.5 g/L)于 250 mL 碘量瓶中,加入 10.00 mL  $[\rho(\text{S}^{2-})\approx 1\ \text{mg/mL}]$ 的硫化物标准储备溶液及 30.00 mL  $[c(1/2\text{I}_2)=0.10\ \text{mol/L}]$ 的碘标准溶液,用水稀释至 60 mL,加 5 mL (1+5)硫酸溶液,立即密塞摇匀。于暗处放置 5 min 后,用 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\ \text{mol/L}]$ 的硫代硫酸钠标准溶液滴定,至溶液呈淡黄色时,加 1 mL (1 g/100 mL)的淀粉溶液,继续滴定至蓝色消失为止。同时以 10 mL 纯水作空白试验。

### 2.1.3 标准法 3 的滴定方法

1)原滴定方法:吸取 7 mL 甲醛试剂(甲醛含量为 36%~38%),加入 $\rho=1.84\ \text{g/mL}$ 的硫酸 0.5 mL,并用纯水稀释至 250 mL,摇匀。取甲醛储备溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混匀。取此稀释的溶液 10.00 mL 于 250 mL 碘量瓶中。加入 90 mL 纯水。0.05 mol/L 的碘标准溶液 25.00 mL。立即逐滴加入 300 g/L 的氢氧化钠溶液至颜色褪成淡黄色,放置 15 min 后,加入 1 mol/L 的硫酸溶液 10 mL 于暗处放置 10 min,用 0.05 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,加入淀粉指示剂继续滴定至蓝色消失为终点。同时用纯水做空白实验。

2)改进后滴定方法:吸取 7 mL 甲醛试剂(甲醛含量为 36%~38%),加入 $\rho=1.84\ \text{g/mL}$ 的硫酸 0.5 mL,并用纯水稀释至 250 mL,摇匀。取甲醛储备溶液

10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混匀。取此稀释的溶液 10.00 mL 于 250 mL 碘量瓶中。加入 90 mL 纯水。0.1 mol/L 的碘标准溶液 30.00 mL。立即逐滴加入 300 g/L 氢氧化钠溶液至颜色褪成淡黄色,放置 15 min 后,加入 1 mol/L 硫酸溶液 10 mL 于暗处放置 10 min,用 0.10 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,加入淀粉指示剂继续滴定至蓝色消失为终点。同时用纯水做空白实验。

### 2.1.4 标准法 4 的滴定方法

1)原滴定方法:取 20.00 mL  $[\rho(\text{HCHO})\approx 1\ \text{mg/mL}]$ 的甲醛标准储备液于 250 mL 碘量瓶中,加入 $[c(1/2\text{I}_2)\approx 0.05\ \text{mol/L}]$ 的碘溶液 50.00 mL,加入 $[c(\text{NaOH})=1\ \text{mol/L}]$ 的 NaOH 溶液 15 mL,放置 15 min,加入 $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1\ \text{mol/L}]$ 的硫酸 20 mL,混匀,再放置 15 min,用 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O})\approx 0.05\ \text{mol/L}]$ 的硫代硫酸钠进行滴定,滴至溶液呈淡黄色时,加 1 mL  $[\rho=10\ \text{g/L}]$ 的淀粉指示剂,继续滴定至蓝色刚好褪去。同时,另准确移取 20.00 mL 水代替甲醛标准储备液按同法进行空白试验。

2)改进后滴定方法:取 10.00 mL  $[\rho(\text{HCHO})\approx 1\ \text{mg/mL}]$ 的甲醛标准储备液于 250 mL 碘量瓶中,加入 $[c(1/2\text{I}_2)\approx 0.05\ \text{mol/L}]$ 的碘溶液 40.00 mL,加入 $[c(\text{NaOH})=1\ \text{mol/L}]$ 的 NaOH 溶液 15 mL,放置 15 min,加入 $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1\ \text{mol/L}]$ 的硫酸 20 mL,混匀,再放置 15 min,用 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O})\approx 0.05\ \text{mol/L}]$ 的硫代硫酸钠进行滴定,滴至溶液呈淡黄色时,加 1 mL  $[\rho=10\ \text{g/L}]$ 的淀粉指示剂,继续滴定至蓝色刚好褪去。同时,另取 10 mL 水进行空白试验。

## 2.2 不当操作对滴定分析质量影响的比对实验

### 2.2.1 甲醛标定不当操作对测定的影响

同一实验室两名实验人员,依照 HJ601—2011《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》,对 $[\rho(\text{HCHO})\approx 1.2\ \text{mg/mL}]$ 浓度的甲醛标准储备液进行滴定定值。但在甲醛储备液的取样量、碘标准液的加入量以及滴定管体积的选择上,进行了相对随意性的处理,对实验结果造成了不同的影响。

1<sup>#</sup> 实验员滴定方法:取 8.00 mL  $[\rho(\text{HCHO})\approx 1.2\ \text{mg/mL}]$ 的甲醛标准储备液于 250 mL 碘量瓶中,加入 $[c(1/2\ \text{I}_2)\approx 0.1\ \text{mol/L}]$ 的碘标准溶液 10.00 mL,余下步骤同 2.1.4 节 1)。

2<sup>#</sup> 实验员滴定方法:取 10.00 mL  $[\rho(\text{HCHO})\approx$

1.2 mg/mL]的甲醛标准贮备液于 250 mL 碘量瓶中,加入  $[c(1/2I_2) \approx 0.1 \text{ mol/L}]$  的碘标准溶液 20.00 mL,余下步骤同 2.1.4 节 1)。

### 2.2.2 样品平行滴定中不当操作比对实验

按照 HJ482—2009《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》的技术要求,对二氧化硫样品进行滴定分析比对实验。

滴定方法:取 50.0 mL 碘溶液  $[c(1/2I_2) = 0.010 \text{ mol/L}]$  于 250 mL 碘量瓶中,加入 25.00 mL  $[\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 \text{ g/L}]$  的亚硫酸钠溶液,盖好瓶盖。于暗处放置 5 min 后,用  $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01 \text{ mol/L}]$  的硫代硫酸钠溶液滴定至浅黄色,加 5 mL ( $\rho = 5.0 \text{ g/L}$ ) 的淀粉指示剂,继续滴定至蓝色刚刚消失。同时进行空白试验。

比对方法:先以常规方法即滴定管加液时每次调零点,平行滴定样品 3 份;再以只在第一次加液时调零点,然后连续滴定并读数,用差减法得到每次滴定体积。用以评价两种不同方式平行滴定对测定结果的影响。

### 2.2.3 滴定终点判断问题的比对实验

遵循 HJ503—2009《水质挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》的方法要求,对水中挥发酚样品进行滴定分析比对实验。

滴定方法:吸取 20.0 mL (500 mg/L) 的酚贮备液于 250 mL 碘量瓶中,加水稀释至 100 mL,加 10.0 mL 0.1 mol/L 的溴酸钾-溴化钾溶液,立即加入 5 mL 浓盐酸 ( $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ ), 密塞,摇匀,于暗处放置 15 min,加入 1 g 碘化钾,密塞,摇匀,放置暗处 5 min,用硫代硫酸钠溶液 ( $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0125 \text{ mol/L}$ ) 滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液 ( $\rho = 0.01 \text{ g/mL}$ ),继续滴定至蓝色刚好褪去,记录用量。同时以水做空白试验。

比对方法:在酚标准贮备液的标定中,于不同时间段加入淀粉指示剂,考察对滴定分析结果的影响。

## 3 结果与讨论

按国家标准分析方法对水中硫化物、水中甲醛样品、二氧化硫样品和水中挥发酚样品进行了滴定比对实验分析,所得实验结果分以下几个方面进行讨论。

### 3.1 标准方法中滴定分析存在的问题及其改进

按照 2.1 标准方法中的滴定方法,分别对硫化物和甲醛贮备液进行标定分析,同时针对存在的问题进行改进后的比对实验分析,硫化物贮备液实验结果见表 1、表 2。甲醛贮备液实验结果见表 3、表 4。

表 1 硫化物贮备液的标定比对 (标准法 1)

实验类别	改进前		改进后	
	空白	样品	空白	样品
硫化钠贮备液 (1 mg/mL) 取量/mL	0.00	20.00	0.00	10.00
碘标液 (0.0125 mol/L) 加入量/mL	25.00	25.00	30.00	30.00
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.0125 mol/L) 消耗量均值/mL	23.40	9.67	28.16	21.01

表 2 硫化物贮备液的标定比对 (标准法 2)

实验类别	改进前		改进后	
	空白	样品	空白	样品
硫化钠液 (7.5 mg/mL) 取量/mL	0.00	10.00	0.00	10.00
碘标液 (0.1 mol/L) 加入量/mL	20.00	20.00	30.00	30.00
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 mol/L) 消耗量均值/mL	19.04	12.69	28.51	22.33

表 3 甲醛贮备溶液的标定比对 (标准法 3)

实验类别	改进前		改进后	
	空白	样品	空白	样品
甲醛贮备液 (1 mg/L) 取量/mL	0.00	10.00	0.00	10.00
碘标液 (0.05 mol/L) 加入量/mL	25.00	25.00	-	-
碘标液 (0.1 mol/L) 加入量/mL	-	-	30.00	30.00
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 mol/L) 消耗量均值/mL	12.47	4.71	29.90	22.26

表 4 甲醛贮备溶液的标定比对 (标准法 4)

实验类别	改进前		改进后	
	空白	样品	空白	样品
甲醛贮备液 (1 mg/L) 取量/mL	0.00	20.00	0.00	10.00
碘标液 (0.05 mol/L) 加入量/mL	50.00	50.00	40.00	40.00
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.05 mol/L) 消耗量均值/mL	47.85	18.30	37.84	23.11

对滴定误差的限度为相对误差  $\leq 0.1\%$ 。完成一次滴定,2 次读数最大估计误差是 0.02 mL。要满足  $\leq 0.1\%$  的误差要求,标准滴定液消耗的体积可由  $(0.02 \text{ mL}/V) \times 100\% = 0.1\%$  关系式计算;经计算,消耗标准滴定液的体积  $V = 20 \text{ mL}$ 。

由表 1 可见,改进前,样品滴定消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.0125 mol/L) 只有 9.67 mL,与滴定液消耗须  $\geq 20.00 \text{ mL}$  的技术要求相差较多,造成这种结果的原因是被测样硫化钠贮备液取样量较大,同时碘标液加入量相对较小。改进方法是将硫化钠贮备液取样量改为 10.00 mL,碘标液加入量变为 30.00 mL,最

终空白与样品滴定时,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  消耗量分别为 28.51 mL 和 22.33 mL, 均达到技术要求。同样在表 2 中, 改进前, 空白与样品滴定消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  量分别为 19.04 mL 和 12.69 mL, 均不符合技术要求。样品量 10.00 mL 已不宜再减量调整, 将碘标液调整为 30.00 mL 后, 空白与样品滴定消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  量分别达到 28.5 mL 和 22.33 mL。

表 3 数据显示, 空白与样品滴定消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  量分别为 12.47 mL 和 4.71 mL, 与滴定分析误差要求的滴定体积相差很远, 主要是碘标液(0.05 mol/L)加入量过少所导致; 经计算, 加入 60.00 mL 碘标液后问题将得到彻底解决。由于准确加入 60.00 mL 不便操作且易产生两次移液误差, 故改为加入 0.1 mol/L 碘标液 30.00 mL, 使问题得到了有效解决。表 4 的实验数据表明, 原标准方法主要有 2 方面的问题: 1) 碘标液加量过多, 使空白消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  液过多为 47.85 mL, 几乎达到了 50 mL 的上限; 2) 样品加入量过多, 消耗了较多的碘标液, 进而使滴定中消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  量较少, 未能达到技术要求。改进的方法, 是在计算后将样品量减少至 10.00 mL, 碘标液的量减少至 40.00 mL, 最终使空白与样品滴定消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  量为 37.84 mL 和 23.11 mL, 在技术上是一种比较完善的改进。

综上所述, 标准方法在实施滴定分析过程中, 由于被测样品和碘标液在加入量比方面存在的问题, 使滴定分析质量受到了影响。本工作对标准方法中的滴定分析, 在量比上的优化性改进, 使滴定体积消耗达到了误差限定的技术要求, 不仅避免和减少了分析误差, 也使实验效率得到了有效提高。

### 3.2 被测样品、碘标液加入量与滴定管的选择对测定质量的影响

在间接碘量法滴定实验中, 被测样品及碘标液加入比例不匹配, 或是滴定管体积规格选择不当等因素, 都会给实验带来分析误差风险。表 5 中列出了 1# 实验员和 2# 实验员对甲醛贮备液各 3 次的平行标定结果。

1# 实验的操作问题, 是在滴定时所消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的体积均值只有 5.21 mL, 明显消耗体积过小, 增大了滴定分析出现误差的几率; 在实验中如果出现 1 滴溶液的误差, 将对 5 mL 多的体积带来近 1% 的相对误差; 由于滴定的分析误差要求严格, 1 次滴定实验的相对误差须不大于 0.1%, 而

表 5 甲醛贮备溶液的标定

实验编号	实验 1#		实验 2#	
	空白	样品	空白	样品
滴定管体积/mL	25	25	25	25
甲醛贮备液(1 mg/L)取量/mL	0.00	8.00	0.00	10.00
碘标液(0.1 mol/L)加入量/mL	10.00	10.00	20.00	20.00
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.05 mol/L)消耗量均值/mL	19.41	5.21	38.92	21.18

1% 的相对误差已经远远大于规定的误差。对误差来源进行分析, 甲醛贮备液取量为 8.00 mL, 碘标液加入量为 10.00 mL, 二者的量差过小, 显然是造成消耗硫代硫酸钠溶液过少的根本原因, 由于滴定管的总体积已限定为 25 mL, 空白样消耗硫代硫酸钠溶液的量已达到 19.41 mL, 采用增大碘标液加入量已经空间有限, 因此, 减少分析误差的建议只能是减少甲醛贮备液的取样量, 从而使得样品测定时增大硫代硫酸钠溶液的消耗量。但是在技术、质量要求的范围内, 无论怎样调整减少甲醛贮备液的取样量, 消耗硫代硫酸钠溶液的量也不可能达到方法的要求 ( $\geq 20.00$  mL)。

2# 实验的操作问题, 在空白样品滴定时, 消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液体积均值为 38.92 mL, 超出了所用滴定管 25 mL 体积的上限。导致了要 2 次装液、2 次读数, 较 1 次装液滴定的误差次数增加了 1 倍。同时导致了与样品滴定 1 次装液 1 次读数的不一致问题; 根本原因是由于没有控制好碘标液加入量, 致使碘标液加入量过大, 空白滴定失控。

实际上, 从分析误差角度考量, 如果使用 50 mL 滴定管进行 2# 实验操作, 不仅解决了消耗滴定液超出滴定管最大容量问题, 也同时解决了 1# 实验中滴定液消耗须  $\geq 20.00$  mL 的技术要求。

### 3.3 样品平行滴定中的问题对测定质量的影响

在滴定分析测定中, 大多要对样品进行平行测定。平行测定的每个样品, 都要加液后调零点, 然后放液进行滴定。但为了省事, 不按这一程序进行重复测定, 比如在滴定多份平行样品时, 其间不重新加液调零点, 而是用差减法记录读数进行连续滴定时, 将会出现较大的分析误差。现将滴定二氧化硫样品时, 用上述两种方式(A 法和 B 法)的测定结果列于表 6 中进行比对。

表 6 中平行样品的测定数据经统计后, A 法平行读数的标准偏差  $S_1=0.010$ ; B 法平行读数的标准

表 6 不同方式对样品平行滴定的对比

滴定方式		消耗硫代硫酸钠标液体积/mL			S	RSD/%
A 法	体积读数	7.70	7.71	7.69	0.010	0.13
	实际消耗	7.70	7.71	7.69		
B 法	体积读数	7.71	15.39	23.13	0.030	0.39
	实际消耗	7.71	7.68	7.74		

偏差  $S_2=0.030$ 。从标准偏差的计算结果可以看出, B 法的平行测定一致性程度较 A 法差了 2 倍, 也就是精密度比规范操作方法差了 2 倍。实验结果证明, 多份样品的平行滴定, 按照规范操作, 每个样品应保持相同的测定条件, 每次应重新加液调零, 使用同一段滴定管进行滴定, 才能使测定数据的质量得到保证。

### 3.4 滴定终点的判断问题对测定质量的影响

在滴定分析过程中, 为保证分析质量, 除了要按照规范要求进行操作外, 还要注意滴定终点的正确判断。滴定分析终点的判断, 会受到多方面因素的影响。主要包括滴定速度、滴定过程的震荡速度、淀粉指示剂的加入时机以及最后半滴滴定液操作等方面的影响。其中淀粉指示剂的加入时机对滴定结果影响很大。

现以酚标准贮备液的标定(间接碘量法)实验加以说明。取 500  $\mu\text{g/mL}$  的酚标准贮备液 20.00 mL, 用 0.05 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液进行滴定分析, 表 7 中列出了滴定的不同时段(滴定之前、滴定中途、临近终点), 加入淀粉指示剂后的滴定分析结果。

表 7 淀粉加入时机对终点判断的影响

淀粉加入时段	滴定之前	滴定中途	临近终点
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消耗量/mL	7.42	7.35	7.17
酚回收量/mg	9.72	9.78	9.92
酚回收率/%	97.2	97.8	99.2

对表 7 中的分析数据进行分析可以发现, 在不同时间段加入淀粉指示剂, 所消耗硫代硫酸钠滴定溶液的体积、酚的回收量都不相同, 说明淀粉指示剂的加入时机对于滴定终点判断的影响极为显著。在滴定分析开始之前就加入淀粉指示剂, 对滴定测定结果的影响最大, 回收率只有 97.2%, 当滴定终点临近时加入淀粉指示剂, 对滴定分析结果的影响最小, 酚的回收率达到最高值 99.2%。实验结果表明,

只有当临近滴定终点时加入淀粉指示剂, 测定结果才能达到最高的准确度, 滴定分析的测定质量才能得到保证。

产生误差的原因由于淀粉在溶液中的空间结构造成的。由于直链型水溶性淀粉, 在稀溶液中呈现弯曲状态, 其分子内的氢键使之成为螺旋状(见图 1), 碘单质分子可以进入螺旋缝隙与淀粉结合形成包合物。当加入淀粉指示剂过早时, 造成大量的碘分子被淀粉所包裹, 这些被包裹的碘单质则难与硫代硫酸钠接触反应, 从而使滴定的终点被延迟, 造成硫代硫酸钠滴加过量, 最终导致测定结果出现偏差。

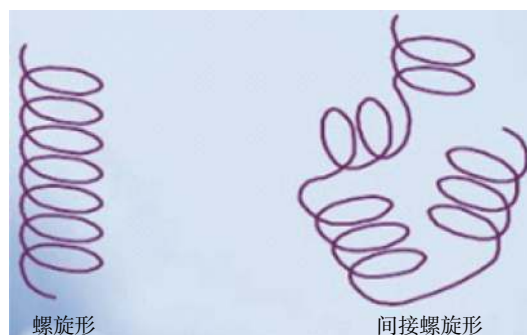


图 1 淀粉在稀溶液中的空间构象

除此之外, 临近滴定终点时的半滴操作也是滴定分析误差不可忽视的一个方面。如果不进行半滴操作或半滴操作不当, 则将可能产生 0.03 mL 的体积偏差, 也会使滴定分析的质量受到影响。

## 4 结束语

按分析误差要求, 滴定分析误差的限度为相对误差不得超过 0.1%。在滴定分析中, 完成一次滴定, 需要对滴定管进行两次读数, 一次读数的估计误差为 0.01 mL, 完成一次滴定, 两次读数最大估计误差为 0.02 mL。要满足  $\leq 0.1\%$  的误差要求, 消耗标准滴定液的体积可由关系式  $(0.02 \text{ mL}/V) \times 100\% = 0.1\%$  进行计算; 经计算, 消耗标准滴定液的

体积  $V=20$  mL。也就是说,要保证相对偏差 $\leq 0.1\%$ ,则需要至少消耗 20 mL 标准滴定液。因此,在运用间接碘量法进行标定和滴定实验中,建议使用 50 mL 滴定管并调整被测样与碘标准液加入量比例,以满足分析要求,减少分析误差。

在样品进行平行滴定时,所有测定条件的一致性在保证样品平行测定的前提和必要条件。

正确地进行滴定终点的判断,需要在淀粉指示剂的加入时机、滴定速度、半滴操作等方面进行把控。滴定速度应以相对可控原则下的先快后慢为操作节奏。临近终点时的半滴操作应有靠壁动作,并用洗瓶冲洗碘量瓶口及内壁。整个滴定过程还要注意适度地控制滴定速度,避免当滴定速度过于缓慢时,空气对 I 的氧化问题使滴定终点延迟,使测定结果受到影响。

## 参考文献

- [1] 生活饮用水标准检验方法无机非金属指标: GB/T 5750. 5—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 水质甲醛的测定乙酰丙酮分光光度法: HJ 601—2011[S]. 中国环境科学出版社, 2011.
- [3] 环境空气二氧化硫的测定甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法: HJ482—2009[S]. 中国环境科学出版社, 2009.
- [4] 水质挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法: HJ503—2009 [S]. 中国环境科学出版社, 2009.
- [5] 邵利民. 再论滴定分析终点误差的统一计算[J]. 化学通报, 2017, 80(3): 307-311.
- [6] 闭凤丽, 尹华勤, 甘峰. 滴定分析终点误差计算公式之探讨[J]. 化学通报, 2015, 78(9): 859-863.
- [7] 邵利民. 滴定分析终点误差的通用高效计算策略[J]. 化学通报, 2012, 75(10): 952-956.
- [8] 王雷. 自动滴定—碘量法测定烟气中二氧化硫的影响因素探讨[J]. 干旱环境监测, 2013, 27(2): 92-96.

(编辑:徐柳)

(上接第 38 页)

- [2] 华才健, 蹇红梅, 张燕. 基于机器视觉的火花塞间隙检测技术[J]. 中国测试, 2014, 40(5): 108-110.
- [3] 郭继平, 李阿蒙, 于冀平, 等. 双目立体视觉动态角度测量方法[J]. 中国测试, 2015, 41(7): 21-23.
- [4] DU Q J, SHI X, DAI B, et al. Binocular stereo vision system for a humanoid robot[J]. International Journal of Computer Applications in Technology, 2013, 46(4): 316-322.
- [5] LOHRY W, ZHANG S. Fourier transform profilometry using a binary area modulation technique[J]. Optical Engineering, 2012, 51(11): 3602-3609.
- [6] 毛先富, 苏显渝, 陈文静, 等. 改进傅里叶变换轮廓术的测量算法研究[J]. 光学学报, 2008, 28(7): 1291-1295.
- [7] 范剑英, 付瑶, 王洋, 等. 双三步三角形相移编码结构光三维测量技术[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2016, 33(2): 251-255.
- [8] FU Y J, LUO Q. Fringe projection profilometry based on a novel phase shift method[J]. Optics Express, 2011, 19(22): 21739-21747.
- [9] 韦争亮, 钟约先, 袁朝龙. 基于彩色栅线的结构光动态三维

测量技术研究[J]. 光学技术, 2009, 35(4): 569-574.

- [10] JANG W, JE C, SEO Y, et al. Structured-light stereo: Comparative analysis and integration of structured-light and active stereo for measuring dynamic shape[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2013, 51(11): 1255-1264.
- [11] WONG A K C, NIU P Y, HE X. Fast acquisition of dense depth data by a new structured light scheme[J]. Computer Vision and Image Understanding, 2005, 98(3): 398-422.
- [12] 张广军. 视觉测量[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 26-40.
- [13] STEGER C. An unbiased detector of curvilinear structures[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1998, 20(2): 113-125.
- [14] 魏振忠, 樊妍睿, 侯亚荣. 光栅式双目立体视觉传感器光条快速匹配算法[J]. 北京航空航天大学学报, 2012, 38(5): 591-594.
- [15] ZHANG Z Y. A flexible new technique for camera calibration[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2000, 22(11): 1330-1334.

(编辑:刘杨)