

自由配体分布系数对数图与 光度法测定的最低 pH 值

李可群¹

(上海市真北路 2960 弄 26 号 602 室 200333)

摘要 从弱酸自由配体分布系数负对数与 pH 值的关系推导出光度法测定时溶液最小 pH 值的简便计算公式, 并给出了计算光度法测定时适宜酸度范围的方法。

关键词 光度法, 最低 pH 值, 分布系数, 自由配体。

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2009)02-0182-04

1 前言

溶液的酸度或 pH 值是光度法测定时需考虑的重要问题, 过强或过弱的酸度都有可能使显色反应进行不完全而使测定偏离线性关系。适宜的酸度或 pH 值范围一般通过实验测定, 在理论上也可以使用计算机求解高次方程来得到。文献[1]提出了光度法测定时忽略金属羟合离子影响的简便计算公式, 为推断溶液最大 pH 值提供了可能。但对于测定时溶液的最小 pH 值, 尚无简便的计算公式。为此, 本文将从弱酸自由配体分布系数负对数 $\lg D$ 与溶液 pH 值关系导出光度法测定时最小 pH 值的简便计算公式, 并给出计算光度法测定时适宜酸度范围的方法。

2 自由配体分布系数对数图及简化公式

2.1 弱酸配体酸效应系数与 pH 值的近似关系^[2]

当溶液 pH 值满足下列条件时

$$\hat{\text{pH}} - \lg K_{H,i} \hat{u} < 1.3 \quad (1)$$

即溶液 pH 值与弱酸配体加质子常数对数值 $\lg K_{H,i}$ 的绝对值小于 1.3 时, 弱酸配体的酸效应系数 $A_{(H)}$ 与溶液 pH 值的关系可近似表达为

$$\lg A_{(H)} = -i\text{pH} + \lg B_{H,i} + \lg \left(1 + \frac{1}{K_{H,i} [H]} \right) \quad (2)$$

式(2)中 $B_{H,i}$ 为第 i 级累积加质子常数。而当溶液 pH 值满足 $\hat{\text{pH}} - \lg K_{H,i} \hat{u} > 1.3$ 时, 式(2)可简化为线形关系

$$\lg A_{(H)} = -i\text{pH} + \lg B_{H,i} \quad (3)$$

式(3)中 i 为直线的斜率, 它的取值可参见文献[2]。

¹ 联系人, 电话: (021)52848695; E-mail: likequn@hotmail.com

作者简介: 李可群(1968—), 男, 长沙市人, 硕士, 主要从事配位化学工作。

收稿日期: 2008-09-08; 接受日期: 2008-10-27

2. 2 弱酸配体 pD 与溶液 pH 值的关系

2. 2. 1 弱酸配体 pD 与酸效应系数的关系

弱酸自由配体分布系数可表达为

$$D = \frac{1}{1 + B_{H,1}[H] + B_{H,2}[H]^2 + \cdots + B_{H,m}[H]^m}$$

(4)

自由配体的分布系数 D 与配体酸效应系数 A_(H) 互为倒数。即

$$pD = - \lg D = \lg A_{(H)}$$

(5)

因此自由配体分布系数负对数 pD 也满足式(1)至式(3)。图 1 显示了 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(PAR) 自由配体分布系数负对数 pD 与溶液 pH 值的关系。

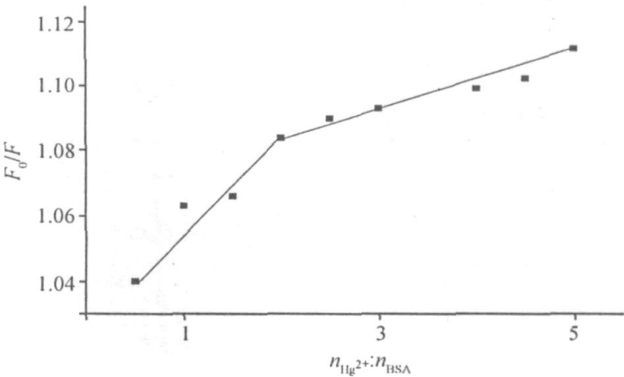


图 1 PAR 自由配体分布系数负对数 pD 与溶液 pH 值的关系曲线

图 1 中 a, b, c, d 点为线线拟合时曲线各区段的端点, b, c, d 点横坐标分别为 lgK_{H,3}、lgK_{H,2} 和 lgK_{H,1}, a 点横坐标为 0。

2. 2. 2 弱酸配体 pD 与溶液 pH 值的关系

由于式(2)和式(5)导出 pD 与 pH 值之间为曲线关系, 由 pD 计算 pH 值较为困难, 因此本文根据光度法测定体系的特点, 提出依据配体各级加质子常数对数值将 pD 与 pH 值关系曲线划分成不同区段, 并将各区段分别近似视为直线的计算方法。即

pH> lgK _{H,1}	pD= 0
lgK _{H,1} > pH> lgK _{H,2}	pD= - pH+ lgB _{H,1}
.....	
lgK _{H,i} > pH> lgK _{H,i+1}	pD= - ipH+ lgB _{H,i}
.....	
lgK _{H,m-1} > pH> lgK _{H,m}	pD= - (m- 1)pH+ lgB _{H,m-1}
lgK _{H,m} > pH	pD= - mpH+ lgB _{H,m}

(6)

2. 2. 3 公式的误差估计

我们以

$$\lg K_{H,i} > pH > \lg K_{H,i+1}, pD = - ipH + \lg B_{H,i}$$

(7)

计算公式为例来进行误差估计。由自由配体的分布系数表达式

$$\frac{1}{D} = 1 + B_{H,1}[H] + B_{H,2}[H]^2 + \cdots + B_{H,i-1}[H]^{i-1} + B_{H,i}[H]^i + B_{H,i+1}[H]^{i+1} + \cdots + B_{H,m}[H]^m$$

© 1974-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$= B_{H,i}[H]^i(1+\frac{1}{K_{H,i}[H]}+\frac{1}{K_{H,i}K_{H,i-1}[H]^2}+\cdots+\frac{1}{K_{H,i}K_{H,i-1}\cdots K_{H,1}[H]^i}+\frac{1}{K_{H,i+1}[H]}+\frac{1}{K_{H,i+1}K_{H,i+2}[H]^2}+\cdots+\frac{1}{K_{H,i+1}K_{H,i+2}\cdots K_{H,m}[H]^{m-i}})$$

(8)

不难推出当 $\lg K_{H,i} > \text{pH} > \lg K_{H,i+1}$ 时, $\frac{1}{K_{H,i}} < [H] < \frac{1}{K_{H,i+1}}$ 溶液中酸根以 H_L 浓度最大, 式(8)右边括号内除 1 一项外, 其他各项均小于 1, 有 $\frac{1}{D} < (m+1)B_{H,i}[H]^i$, 即

$$\text{pD} < -i\text{pH} + \lg B_{H,i} + \lg(m+1)$$

(9)

由式(7)和式(9)可以看出, 两式计算自由配体分布系数负对数的误差小于 $\lg(m+1)$ 。由于光度法测定使用的有机弱酸配体一般各级加质子常数对数值之间差值相对较大, 因此误差会更小; 同时它们大多 $m+1$ 较小, $\lg B_{H,i}$ 较大, 两式计算误差通常可以忽略, 故其自由配体分布系数负对数与 pH 值关系曲线各区段可近似地用线形关系表示。

我们对图 1 中 ab, bc, cd 三段曲线分别进行线形拟合, 有

表 1 图 1 中各段曲线线性拟合的结果

	拟合线性方程	相关系数	本文简化公式
ab 段	$\text{pD} = -2.91\text{pH} + 20.55$	0.9998	$\text{pD} = -3\text{pH} + 20.6$
bc 段	$\text{pD} = -2.00\text{pH} + 17.67$	0.9981	$\text{pD} = -2\text{pH} + 17.5$
cd 段	$\text{pD} = -1.00\text{pH} + 12.01$	0.9980	$\text{pD} = -\text{pH} + 11.9$

由表 1 可以看出, 三段曲线拟合出的线形方程相关系数接近于 1, 且与本文提出的简化公式很相近。

3 光度法测定的最小 pH 值

光度法测定时, 一般采用配体或试剂过量, 溶液中配离子以最后一级为主, 有

$$\frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}]} > 10^2$$

(10)

即

$$[L] > \frac{10^2}{K_n}$$

(11)

式(11)中: K_n ——最后一级配离子的稳定常数。 $[L] = C'_L D$, C'_L ——溶液中弱酸各级酸根浓度之和, 它可由配体起始浓度与配离子自由配体消耗量的差值求出。有

$$\text{pD} < \lg K_n + \lg C'_L - 2$$

(12)

C'_L 大多为 10^{-4} mol/L , 因此式 12 可转化为

$$\text{pD} < \lg K_n - 6$$

(13)

由式(6)和式(13)就可以计算出光度法测定的最小 pH 值。

4 公式的使用

由于式(6)为一组公式, 我们可以使用类似文献[2]的试探法来选择所需的计算公式。即将 $\text{pD} = -m\text{pH} + \lg B_{H,m}$ 改写为

$$\text{pD} = (\lg K_{H,1} - \lg K_{H,2}) + 2(\lg K_{H,2} - \lg K_{H,3}) + \cdots + i(\lg K_{H,i} - \lg K_{H,i+1}) + \cdots + m(\lg K_{H,m} - \text{pH})$$

(14)

然后将 pD 依次减去式(14)右边各项, 直至余数小于要减的下一项 $i(\lg K_{H,i} - \lg K_{H,i+1})$, 这就确定了 $\lg K_{H,i} > \text{pH} > \lg K_{H,i+1}$, 从而可以找出对应的计算公式。

我们以 PAR 测定镍(II)离子体系为例说明公式的使用方法。镍(II)离子与 PAR 配合物的两级

稳定常数对数值(下文稳定常数数据均来自文献[3])分别为 13.2 和 12.8, 由式(13)可以计算得到

$$pD < 6.8 \quad (15)$$

PAR 各级加质子常数对数值分别为 11.9、5.6 和 3.1, 有 $\lg K_{H,1} - \lg K_{H,2} = 6.3$, $2(\lg K_{H,2} - \lg K_{H,3}) = 5.0$, 因 $6.8 > (\lg K_{H,1} - \lg K_{H,2})$, 且 $6.8 - (\lg K_{H,1} - \lg K_{H,2}) < 2(\lg K_{H,2} - \lg K_{H,3})$, 故应选用式(6)公式

$$pD = -2pH + \lg B_{H,2} \quad (16)$$

由式(15)和式(16)可得溶液的最小 pH 值为 5.35。

测定体系的最大 pH 值取决于金属羟合离子的影响, 文献^[1]给出了光度法测定时, 忽略金属羟合离子影响的简便计算公式

$$pH_{\max} = \frac{1}{b} [14b + 2(n-1) + \sum_{i=1}^{n-1} (\lg K_i - \lg K_n) - \sum_{u=1}^b \lg K'_u] \quad (17)$$

$$pH_{\text{实验}} < pH_{\max} \quad (18)$$

式(17)中: $K_1, K_2, \dots, K_n$ ——分别为配合物各级稳定常数; $K'_1, K'_2, \dots, K'_b$ ——第 1 级至第 b 级金属羟合离子稳定常数。其中: K'_b ——实验 pH 值时溶液中浓度最大第 b 级金属羟合离子的稳定常数。各级金属羟合离子在所有金属羟合离子中浓度最大的 pH 区间可由其稳定常数推知, 如第 b 级金属羟合离子浓度最大的 pH 值区间为 $14 - \lg K'_b < pH < 14 - \lg K'_{b+1}$ 。

求算光度法测定时溶液最大 pH 值, 也可采用试探法。我们从第一级金属羟合离子浓度最大开始, 如果由式(17)计算出的 $pH_{\max}$ 位于第一级金属羟合离子浓度最大的 pH 值区间, 则该 $pH_{\max}$ 即为光度法测定的最大 pH 值; 若大于 pH 值区间, 则试探下一级金属羟合离子直至位于其 pH 值区间。

镍(II)羟合离子稳定常数对数值为 4.6, 由于仅考虑一种金属羟合离子, $b=1$, 代入式(17)可得最大 pH 值为 11.8。因此 PAR 测定镍(II)离子体系的适宜酸度范围为 5.35—11.8, 这与文献[4]采用的 $pH=8.0$ 是相符的。

参考文献

- [1] 李可群. 光度法测定中酸度问题的探讨[J]. 光谱实验室, 2008, 25(4): 625—626.
- [2] 周性尧, 任建国. 分析化学中的离子平衡[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [3] 方景礼. 电镀配合物-理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 霍耳兹贝赫 Z., 迪维什 L., 克拉尔 M. 等著. 无机分析中的有机试剂手册[M]. 中山大学, 北京大学, 南开大学译. 北京: 高等教育出版社, 1983.

Logarithm Diagram of Free Ligand's Distribution Coefficient and Minimum solution pH value of Spectrophotometry

LI Ke-Qun

(Room 602, No. 26, Lane 2960, Zhenbeitu, Shanghai 200333, P. R. China)

Abstract Simple equations for calculating the minimum solution pH value of spectrophotometric determination were presented theoretically in this paper by the relationship between negative logarithm of weak acid free ligand's distribution coefficient and solution pH value, and the method of calculating the optimum acidity range of spectrophotometric determination was also provided.

Key words Spectrophotometry, Minimum Solution pH Value, Distribution Coefficient, Free Ligand.