

基础化学实验（酸碱滴定分光光度法）操作误差分析与优化策略

陈绎惠

西北师范大学化学化工学院 甘肃 兰州 730070

【摘要】：酸碱滴定法与分光光度法是基础化学实验核心定量分析方法，其操作误差直接影响实验结果可靠性。本文系统分析两种方法的操作误差来源：酸碱滴定法主要源于仪器未校准、滴定终点判断不准、温度波动；分光光度法则集中在波长偏差、比色皿配对不佳、显色反应控制不当及样品浑浊干扰。针对性提出优化策略，如滴定前校准仪器、采用“半滴操作”，分光光度法前校准波长、规范显色条件与样品预处理等。通过优化关键步骤，可显著提高数据的准确性和重现性，增强实验结论的可靠性。

【关键词】：酸碱滴定法；分光光度法；操作误差；优化策略

DOI:10.12417/2811-051X.26.04.010

引言

酸碱滴定法和分光光度法是化学实验中常用的定量分析方法，广泛用于物质含量测定和反应分析。然而，实际操作中常因仪器未校准、终点判断不准或环境波动等因素引入误差。滴定法主要问题包括滴定管读数偏差和“半滴”操作不当；分光光度法则易受波长设置不准、比色皿不匹配、显色不完全及样品浑浊影响。为提高准确性，应提前校准仪器，规范滴定手法，严格控制显色时间与条件，并对样品适当预处理。通过优化操作细节，可有效减少误差，提升数据的准确性和重复性，加深对实验原理的理解，增强实验操作的科学性与严谨性。

1 酸碱滴定法的操作误差分析与优化策略

1.1 操作误差分析

酸碱滴定法的误差主要来自仪器、操作和环境三个方面。仪器方面，若滴定管未校准，实际体积与标称值可能存在偏差，例如50mL滴定管误差约 $\pm 0.05\text{mL}$ ，影响读数准确性；移液管使用时，是否吹出残留液需根据标识操作，否则会造成体积误差；锥形瓶若未洗净或残留水分，可能稀释溶液或引发副反应，干扰测定结果^[1]。

操作中，终点判断是关键难点。指示剂变色后未能及时停止滴定如酚酞显浅红且30秒不褪为终点，易导致标准液过量；滴定时振荡不充分，会使反应不均，终点判断失准。配制标准溶液时，定容视线未与液面最低点平齐，或溶质未完全溶解，都会造成浓度偏差，直接影响计算结果。

环境温度变化也会影响精度。例如，20℃配制的溶液在25℃使用时，体积膨胀约0.1%，改变实际溶质量，引入系统误差。因此，实验应尽量在恒温条件下进行，并规范每一步操作，减少各类误差，提高测定的准确性和可靠性。

1.2 优化策略

为减少仪器误差，实验前应对滴定管和移液管进行校准。可采用称量法测定滴定管各刻度的实际体积，记录偏差并在计算时修正；移液管使用前需用待取溶液润洗2-3次，防止内壁残留水滴稀释溶液；锥形瓶应先用蒸馏水洗净并晾干或烘干，

避免杂质干扰反应^[2]。

操作上要注重细节：可通过预实验熟悉指示剂变色过程，接近终点时改为“半滴操作”，即让液滴悬于管尖，用瓶壁沾下后用水冲洗入溶液，提高终点判断准确性；滴定时应匀速旋转锥形瓶，确保混合均匀，防止局部过浓。配制标准溶液时，溶质需在烧杯中完全溶解后再转移至容量瓶，多次冲洗烧杯并合并洗涤液，定容时视线与凹液面最低处保持水平，并充分摇匀。

环境方面，尽量在温度稳定的条件下操作，一般为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 。若室温偏离较大，应记录实际温度，利用体积膨胀系数对体积进行校正：校正后体积=测定体积 $\times [1 + \alpha \times (t - 20)]$ ，以减小温度引起的系统误差，提升实验结果的准确性。

2 分光光度法的操作误差分析与优化策略

2.1 操作误差分析

分光光度法的误差主要来自仪器、操作和样品处理三个方面。

① 仪器误差，设备精度与校准缺陷

在实验过程中产生误差或错误的原因主要是实验的仪器本身准确度低，以及校准试验没有做好。在实验过程中滴定的过程中，滴定管操作过程中存在各种情况均会造成误差的产生^[3]。未使用待测液或标准液冲洗滴定管，未充分地对待测液进行冲洗造成本来应该存在的溶剂溶液浓度被稀释，例如用蒸馏水进行冲洗滴定管倒入0.1mol/L的氢氧化钠，由于增加了蒸馏水所造成的浓度变稀，浓度范围可能仅有0.09mol/L。而且滴定管顶部存有气泡，滴定液占有一定的气泡所占空间大小，实际得到的滴定液体积为V偏大。在读出数据时，眼睛未能准确对准凹液面底部，视线向上看是往大数估计读，视线向下看是往小数估计读，都会使结果变大。

使用移液管和容量瓶时也存在操作不当而发生误差的风险。如果移液管清洗不到位，将残留部分水分稀释待吸液。移取液体时若未保持平行、待15秒后倒出，将由于吸附在器壁上的液体而低于标记体积。容量瓶确定容量时，如果超出刻度

线,将量筒内过量液体用滴管吸出,液体还会连同溶质一同带出,浓度降低。

分光光度计方面,比色皿测得的透光率相差高达0.5%~1%;待测液未用清水冲洗干净残余溶剂将导致测量结果的误差;波长设置不精确对铁离子的检测,在波长相差 $\pm 2\text{nm}$ 的情况下,测定的吸光度结果将有大于10%的差异;比色皿反放置导致比色皿反射面和磨砂面错位会导致光的传输。

②操作误差,步骤执行不规范

如果整个实施过程每一步都无法按照程序规范操作,就会引起较大的失误。尤其是酸碱滴定时选择适当的指示剂。例如我们在强酸或强碱溶液中使用酚酞作为指示剂时,其颜色变化不明显,从而容易误判还有浅粉色残留物存在。又如快速滴定也是常见问题,尤其是快速接近终点却无法严格按照规定进行逐滴加入试剂,就会产生部分过量现象。以盐酸滴定氢氧化钠为例,仅仅多加半滴盐酸也会导致pH值陡然上涨一两个单位。对终点的理解具有很大的个人主观性,因为不同学生对于“微红色30秒不褪色”这句话的感悟理解不一样,就很容易产生测得体积的0.05~0.1mL误差。

在分光光度法定量过程中,如果不予以合适的管理和控制显色反应条件,也会影响其定量结果的准确性。例如在铁离子和硫氰酸盐的显色过程中,如果没有在酸性条件($\text{pH}\approx 2$)下进行, Fe^{3+} 会分解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而沉淀,导致吸收值下降。配置待测溶液浓度过稀或者浓度过大同样会导致问题:当超过分光光度计线性范围(0.2~0.8Abs)时,过高的浓度导致此公式失效;浓度过低时噪声的影响会增大。另外显色液如果不立即测定,它的稳定性也将下降,如硫氰酸铁配合物暴露空气的时间过长会降低吸收值5%~10%。

③方法误差,原理局限性

实验方法本身也存在一定局限性。酸碱滴定法所采用的指示剂变色范围并不能总对应于化学计量点,如甲基橙的颜色变色点在 $\text{pH}=3.1\text{--}4.4$ 之间,而对于强酸强碱滴定,最理想的滴定终点位置是 $\text{pH}=7$,从而导致滴定结果过早或者推迟到达终点,还有在弱酸/弱碱的滴定过程中也同样如此,如醋酸和NaOH的反应的突跃范围只有约7~9个单位,需要慎而专选择指示剂。

分光光度法要求朗伯-比尔定律只适用浓度较低的溶液,当溶液浓度较高时,由于粒子之间的作用,导致吸光度与溶液浓度之间出现非线性关系;显色反应的选择性问题,其他离子与显色剂发生竞争显色,影响被测成分的测定结果。

2.2 优化策略

①仪器校准与规范化使用

对于滴定管来说,如果洗涤多次之后,才加入滴定用的溶液,这样防止了用蒸馏水残余量过大的溶质被稀释;对于移取

仪器来说,防止尖头气泡的方法有滴定后迅速排除空气直至气泡消失以及用滴定管倾斜,使气泡随溶液流动排出。在滴定时,读取滴定管时须保持垂直,使眼睛与凹液面的最低处保持水平,而尤其对待色深溶液进行刻度读取时,应将边界重点掌握。

配制溶液时,容量瓶应该保证量液时的液面凹面与容量瓶的刻度线在同一高度,且应该用目睛观察法,以免看刻度线时超过了,再吸。若是超过了刻度线就要重新配制。

在使用分光光度计前,要将仪器读数调到0值,读数应为纯净水或其他未使用的试剂,应选用适合待测元素进行比色的比色管,并保证同一批次实验始终使用该比色管。以镉钨滤光片或待测物的标准溶液确定吸光度作为仪器光谱响应的检测标准,保证比色杯的透明面只使用一面清洁。

②操作步骤的标准化与细节控制

酸碱滴定过程中,选择恰当的指示剂是极为重要的一步。以强酸和强碱滴定为例,可以将指示剂的选择定为酚酞,最终会呈现淡粉色的特点;若需要滴定弱酸,则可以利用酚酞进行滴定,它会达到pH值几乎在8~9时;滴定弱碱一般会选择甲基红为指示剂,终点差不多是在6~7左右的pH。滴定速度必须按照慢开始、渐渐减慢的方式完成,也就是前期滴定时,每秒钟滴注量大约在2~3滴,而到了接近终点的部分,需要持续慢慢地滴注,每增加一滴都可以转动滴定管活塞,去精确把控滴注。对于终点的判定,一是指示剂的变色应当至少稳定30s才能不产生色变;二是多个使用者的试验判定必须达成共识,以此规避人为错误的概率。

而在分光光度法中,需要对pH值(如对于 Fe^{3+} 来说通常是用1mol/LHCl调至 $\text{pH}\approx 2$)、温度(通常是在无直射日光照射条件下室温下放置)、时间(如硫氰酸铁显色后在5min~10min之间测定)进行准确操作,还需要将测试样品使用预处理试验结果寻找合适的稀释浓度,使吸光率在0.2~0.8Abs。在进行完显色反应后需要立即测量或记录显色后的各个时间的吸光值,取其中稳定的时间作为结果。

③方法改进与误差补偿

酸碱滴定法的分析对象一般比较单一,有时用酸度计进行在线监测终点的酸碱滴定法对于弱酸/弱碱滴定的相对误差波动范围较小,而当滴定对象较为复杂,用指示剂无法克服指示剂误差较大时,则可用双指示剂进行滴定,如分析混合碱时可先加入酚酞,再用甲基橙。

采用分光光度法,对于较高浓度的溶液可通过稀释的方法得到其吸光值在正常工作曲线内的数值,如果显色反应的选择性差,可通过使用掩蔽剂加以解决,如用EDTA掩蔽干扰金属离子,或更改显色剂来实现,如将邻二氮菲代替硫氰酸盐来测定铁离子,提高了其选择性。

3 结语

酸碱滴定和分光光度法是化学实验中重要的定量方法，误差控制直接影响结果准确性。通过校准仪器、规范操作、控制

环境条件及合理预处理样品，可有效减少各类误差。实验中应保持严谨，注重细节，避免读数、终点判断或显色条件不当带来的偏差。同时，通过实践积累经验，加深对原理的理解，提升数据可靠性，为后续实验和研究打下坚实基础。

参考文献：

- [1] 敦康,郭永辉,付莉,隋思强,柴倩雯,王若琳.紫外-可见分光光度法与酸碱滴定法联合测定桂利嗪纯度的效果评定[J].当代医药论丛,2023,21(11):112-115.
- [2] 孙淦,韦婧,杨嘉燕,边贺东.三种常见的戊二醛含量测定方法的比较[J].广州化工,2023,51(18):51-5457.
- [3] 李成龙,董倩,李乔惠,王萱颖,刘书豪,唐松.脂肪酶活力的测定方法及比较分析[J].湖北农业科学,2021,60(S01):323-328.