

Python 在分析化学实验设计中的应用

王浩², 刘红瑜^{1,*}, 韦淼今²

¹ 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

² 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

摘要: 以磷酸钙的组成测定、铬废液的回收为例, 讨论了如何运用 Python 处理分析化学实验设计中混合离子滴定、与 pH 相关问题的曲线绘制及其精确求解。运用 Python 分析, 过程更加简洁、直观, 能为实验设计提供更好的理论基础。

关键词: Python; 分析化学; 实验设计

中图分类号: G64; O6

Application of Python in the Design of Analytical Chemistry Laboratory

Hao Wang², Hongyu Liu^{1,*}, Miaojin Wei²

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, P. R. China.

² School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China.

Abstract: Taking the determination of the composition of calcium phosphate and the recovery of chromium waste liquor as the example, this paper discussed how to use Python to deal with the curve drawing and precise solution of the related problems in the design of analytical chemistry laboratory. Using Python for analysis, the process is more concise and intuitive, which can provide a better theoretical basis for experimental design.

Key Words: Python; Analytical chemistry; Experimental design

在分析化学实验设计中, 需对物质选取、用量、溶液 pH 调节等做定量分析, 常用的近似公式、经验判别准则具有一定的局限性; 而在精确求解过程中, 常会遇到高次方程, 往往只能得到部分点值关系。在分析化学中引入其他分析工具, 如 MATLAB 已有较多实例。相较于 MATLAB, Python 作为一种编程语言, 能自行决定更多的算法细节、可以实现更多功能, 同时 Python 开源、免费, 有更大的优势。

分析化学中涉及的等量关系常是幂次关系 $x^\alpha y^\beta$, 如平衡常数(K_a 、 K_b 、 K_{sp} 、 $K_{稳}$)、电荷守恒(CBE)、物料守恒(MBE), 几乎不涉及其他复杂函数关系。对于某一特定化学反应体系, 借助平衡常数, 通过消元可以得到一个二元等量关系, 将其转化为单变元函数后或直接利用隐式关系, 可通过 Python 绘制其关系曲线图, 从而能更加直观地分析各变量之间关系。

收稿: 2019-10-17; 录用: 2019-11-11; 网络发表: 2019-11-20

*通讯作者, Email: liuhyx@ustc.edu.cn

基金资助: 2018 年度中国科学技术大学本科教学研究项目(2018xjyxm12)

1 基本处理方法

由化学反应体系列出各物质的 MBE 和体系的 CBE (理论上, CBE 可由 MBE 推导而来, 但 CBE 更加清晰直观); 利用平衡常数, 消元可得所研究的两变量之间的等量关系, 将其转化为 Python 程序语言, 便可绘制关系曲线、求值。

四大滴定的滴定曲线绘制、终点误差计算等在中国科学技术大学教材《分析化学》^[1]已有详细介绍。下面以磷酸钙中 Bi^{3+} 、 Ca^{2+} 混合离子滴定的指示剂选取、滴定突跃、理论终点误差为例^[2], 简要分析如何利用 Python 处理分析化学中的相关问题。测定流程如图 1 所示。

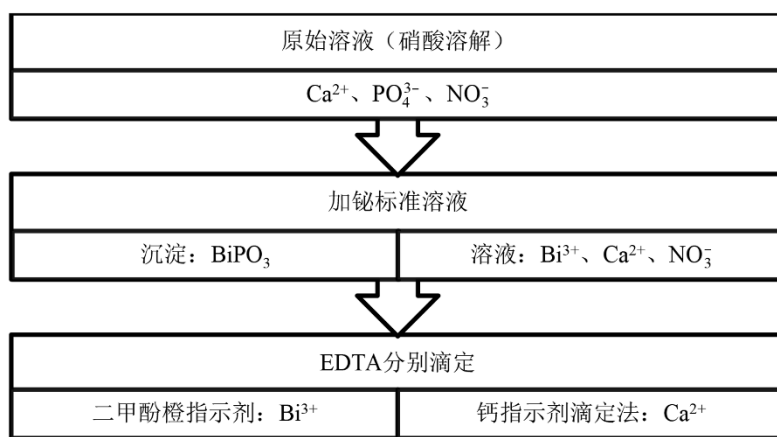


图 1 磷酸钙中 Bi^{3+} 、 Ca^{2+} 混合离子测定流程图

沉淀完磷酸根离子后, 溶液 $c_{\text{Bi}^{3+}} = 0.01900 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Ca}^{2+}} = 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.0$, 此时 EDTA 的酸效应系数为 $\alpha_{\text{Y}}|_{\text{pH}=2.0} = 10^{13.51}$, 二甲酚橙理论变色点 $\text{XO: pBi}_t|_{\text{pH}=2.0} = 5.40$, 颜色由紫红变为亮黄。

Ca^{2+} 、 Bi^{3+} 与 EDTA 结合的稳定常数为 $K_{\text{CaY}} = 4.90 \times 10^{10}$ 、 $K_{\text{BiY}} = 8.71 \times 10^{27}$ 。

取 20.00 mL 待测液, 加入 60.00 mL 蒸馏水, 以 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴定。

滴定体系的 MBE:

$$\text{Ca} \quad [\text{CaY}] + [\text{Ca}] = c_{\text{Ca}} = 0.20/(V + 80) \quad (1)$$

$$\text{Bi} \quad [\text{BiY}] + [\text{Bi}] = c_{\text{Bi}} = 0.38/(V + 80) \quad (2)$$

$$\text{EDTA} \quad [\text{CaY}] + [\text{BiY}] + [\text{Y}'] = c_{\text{EDTA}} = 0.02V/(V + 80) \quad (3)$$

$$\text{设 } [\text{Y}'] = [\text{Y}] \alpha_{\text{Y}(\text{H})}, \quad K_1'' = K_{\text{CaY}}/\alpha_{\text{Y}(\text{H})}, \quad K_2'' = K_{\text{BiY}}/\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$$

$$\text{由(1)可得: } [\text{Ca}] = \frac{1}{1 + [\text{Y}']K_1''} \frac{0.2}{V + 80} \quad (4)$$

$$\text{由(2)可得: } [\text{Bi}] = \frac{1}{1 + [\text{Y}']K_2''} \frac{0.38}{V + 80} \quad (5)$$

$$\text{将(4)、(5)代入(3)中可得: } \left(\frac{0.2[\text{Y}']K_1''}{1 + [\text{Y}']K_1''} + \frac{0.38[\text{Y}']K_2''}{1 + [\text{Y}']K_2''} \right) \frac{1}{V + 80} + [\text{Y}'] = \frac{0.02V}{V + 80}$$

$$\text{解出 } V: V = \left(\frac{0.2[\text{Y}']K_1''}{1 + [\text{Y}']K_1''} + \frac{0.38[\text{Y}']K_2''}{1 + [\text{Y}']K_2''} + 80[\text{Y}'] \right) \frac{1}{0.02 - [\text{Y}']} \quad (6)$$

将上述等量关系转化为 Python 程序:

1. import matplotlib.pyplot as plt
2. import numpy as np

```

3. K1 = 4.9*10**10/(10**13.51)      #K1"
4. K2 = 8.71*10**27/(10**13.51)      #K2"
5. Vmin = 0                          #加入的 EDTA 体积范围
6. Vmax = 40
7. py = np.linspace(-20,-2, 100000)  # py = -lg(y), y or y_为[Y"], 作为自变量
8. y_ = []
9. V = []
10. pBi = []
11.
12. for i in py:                      #计算 V, pBi
13.     y_.append(10**i)
14.     y = y_[-1]
15.     V.append(((0.2*K1*y/(1+K1*y)+0.38*K2*y/(1+K2*y)+80*y)/(0.02-y)) #即(6)式
16.     pBi.append(-np.log10(0.38/(V[-1]+80)/(1+K2*y)))                # pBi = -lg(Bi3+), 即(5)式
17.
18. def pfind(x, x0):                #查找求值
19.     for i in range(0, len(x)):
20.         if x[i] >= x0:
21.             return i
22.     print("No result!")
23.
24. print("pBi: ", pBi[pfind(V, 19.00)])      #理论终点
25. print("Et: ", (V[pfind(pBi, 5.40)]/19-1)*100)    #以二甲酚橙为指示剂的理论终点误差
26. print("pBiJump: ", pBi[pfind(V, 18.98)], pBi[pfind(V, 19.02)])
27.                                           #滴定突跃:19.00mL(1±0.1%) 对应的 pBi
28.
29. plt.plot(V, pBi,'black')              #以 V 为横坐标, pBi 为纵坐标, 绘制 pBi-V 关系曲线
30. plt.xlim(Vmin, Vmax)
31. plt.xlabel("$V$/mL")
32. plt.ylabel("$pBi$")
33. plt.show()

```

计算结果:

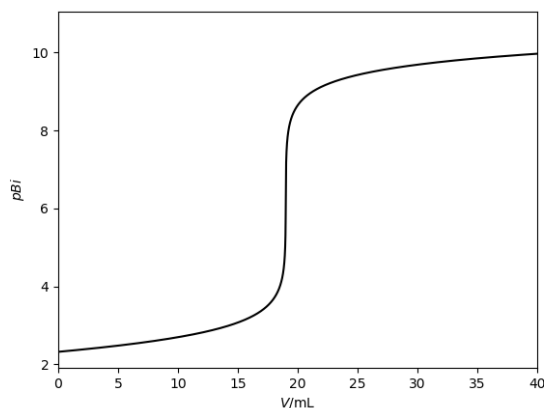
滴定突跃(即 $V_{sp} \cdot (1 \pm 0.1\%)$ 范围内的 pBi): $pBi_{jump} = [5.42, 11.43]$, 在此范围内的指示剂均可。

理论终点(即 $V_{sp} = 19.00\text{mL}$ 时的 pBi): $pBi = 8.42$, 二甲酚橙理论变色点 XO: $pBi_t|_{pH=2.0} = 5.40$ 。

二甲酚橙变色点在突跃下端附近, 并不是最理想的指示剂, 若以二甲酚橙为指示剂的理论终点误差:(V_{ep} 和 V_{sp} 分别表示理论终点和化学计量点时加入滴定剂的体积)

$$Et = \frac{V_{ep} - V_{sp}}{V_{sp}} \times 100\% = -0.10\%, \text{ 滴定曲线如图 2 所示。}$$

由滴定曲线图 2 可知, EDTA 滴定混合离子, 铋离子有明显突跃, 终点误差较小, 能准确滴定 Bi^{3+} 。

图2 Bi³⁺滴定曲线

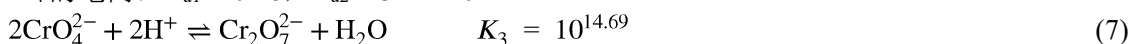
由以上分析可知,运用 Python 分析,只需要将等量关系转化为 Python 语言(大部分是直接输入公式),并不需要复杂程序结构,所用到的函数较少而且比较固定(利用 numpy、matplotlib 库);结果直观、便于分析,同时能精确求解滴定突跃、理论变色点、终点误差。而对于传统近似算法,需要考虑公式适用条件,有较多繁杂数学计算;当体系改变时需要重新计算,过程较繁琐。若通过传统方法得到滴定曲线,需要计算不同 EDTA 体积时的 $p\text{Bi}$,过程繁杂。上述程序的重复利用性较好:对于 EDTA 滴定的大部分问题均有效,当体系的参数改变时,如溶液 pH、金属离子浓度、金属离子种类、指示剂种类,只需修改部分常数值,重新运行程序即可,而不用从头计算。

2 与 pH 相关的物质形态问题

在铬废液回收处理实验设计中^[3],首先需要考虑 Cr(VI)的还原,下面就还原剂选择及 pH 的控制做简要分析:

Cr(VI)在不同 pH 下的存在形式不同,氧化还原电对不同,主要存在以下平衡:

H₂CrO₄ 的电离: $K_{a1} = 0.18$, $K_{a2} = 3.2 \times 10^{-7}$



$$\text{体系 MBE: } c_{\text{Cr}} = [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (8)$$

Cr(VI)各形态浓度:

$$K_{a2} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]}, \text{ 记 } K_1 = \frac{1}{K_{a2}} = 10^{6.49} \Rightarrow [\text{HCrO}_4^-] = K_1[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+] \quad (9)$$

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CrO}_4]}, \text{ 记 } K_1 = \frac{1}{K_{a1}K_{a2}} = 10^{7.24} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CrO}_4] = K_2[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2 \quad (10)$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_3[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]^2 \quad (11)$$

将(9)、(10)、(11)代入式(8)得:

$$c_{\text{Cr}} = K_2[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2 + K_1[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+] + [\text{CrO}_4^{2-}] + 2K_3[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]^2$$

记 $a = 2K_3[\text{H}^+]^2$, $b = K_2[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + 1$

$$\text{则, } c_{\text{Cr}} = a[\text{CrO}_4^{2-}]^2 + b[\text{CrO}_4^{2-}] \quad (12)$$

$$\text{CrO}_4^{2-} \text{ 分布分数: } \delta(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{c_{\text{Cr}}} = \frac{1}{a[\text{CrO}_4^{2-}] + b}$$

此处与常规酸碱分布分数不同,酸碱电离一般只涉及 H⁺、OH⁻数目变化,如磷酸各形态都只含 1 个 P,其分布分数与本身浓度无关;由于式(7),Cr(VI)各形态之间有 Cr 数目的变化,会出现关于

Cr 高于一次的等量关系, 分布分数与 Cr 浓度直接相关。

设 $c_{\text{Cr}} = 1.000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 由式(12)可求得 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ (此时也等于其分布分数) 与 $[\text{H}^+]$ 关系,

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4a}}{2a} \quad (13)$$

再由式(9)、(10)、(11)可求得 $[\text{H}_2\text{CrO}_4]$ 、 $[\text{HCrO}_4^-]$ 、 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ 与 $[\text{H}^+]$ 关系。

绘制各物质分布分数与 pH 的关系曲线如图 3 所示(程序见补充材料 1.1):

图 3 清晰地展示了不同 pH 下 Cr(VI) 的存在形式(此处 $\text{pH} = 1.0\text{--}6.0$ 时, Cr(VI) 的主要存在形式不止一种), 再根据不同形态下氧化还原电对的电极电势便可判断与各种还原剂反应的能力以及最适 pH 范围, 从而为还原剂选择提供指导。

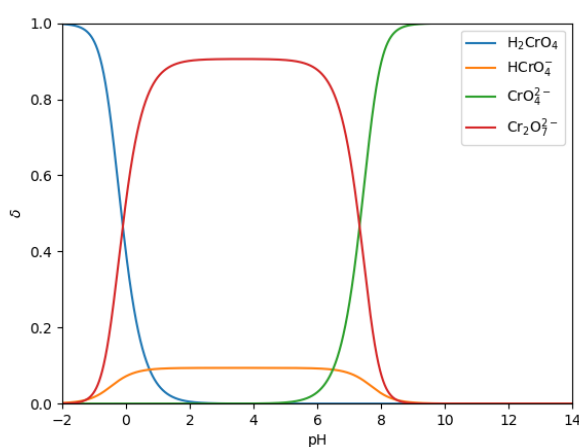


图 3 Cr(VI)各离子分布分数与 pH 的关系曲线

由以上分析可发现, 利用平衡常数和体系 MBE 可以得到各物质形态分布分数与 $[\text{H}^+]$ 的关系, 通过 Python 绘制其关系曲线, 从而对各物质形态的分布有更加直观的了解, 为后续分析提供指导。在传统方法中, 难以对全貌有很清晰的刻画, 若要得到分布分数与 pH 的关系曲线, 需要进行大量的单点计算, 过程十分繁琐。

前文指出: 由式(7)的特殊性, Cr(VI)分布分数与 Cr 浓度直接相关, 记 Cr 浓度为 c ($0.1000\text{--}6.000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),

由式(12):

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4ac}}{2a} \Rightarrow \delta(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4ac}}{2ac} \quad (14)$$

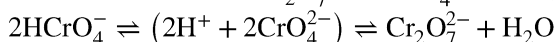
再由式(9)、(10)、(11)可求得 $[\text{H}_2\text{CrO}_4]$ 、 $[\text{HCrO}_4^-]$ 、 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ 与 $[\text{H}^+]$ 关系。

绘制 Cr(VI)分布分数与 pH、 c 关系曲面如图 4 所示(程序见补充材料 1.2)。

由图 4, 不同浓度下, Cr(VI)分布分数与 pH 关系曲线极为相似; 同一 pH 下, Cr(VI)分布分数随 Cr 浓度变化较大(即图中条纹)。当浓度较小时, Cr(VI)不同形态的分布分数变化较大。取 $\text{pH} = 7.0$ 时的 Cr(VI)分布分数随 Cr 浓度关系曲线如图 5 所示(程序见补充材料 1.3)。

从图 5 中可以看出, 当 $\text{pH} = 7.0$ 时, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 分布分数随 Cr 浓度增大而增大, 在较高浓度下为主要存在形式, 在极小浓度下约为 0; CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 分布分数随 Cr 浓度减小而增大, 在较小浓度下为主要存在形式。

由图 3、4 中可以发现, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 分布分数较相似。由 H_2CrO_4 的二级电离和式(7):



$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} = K_{a2}K_3 = 50.15$$

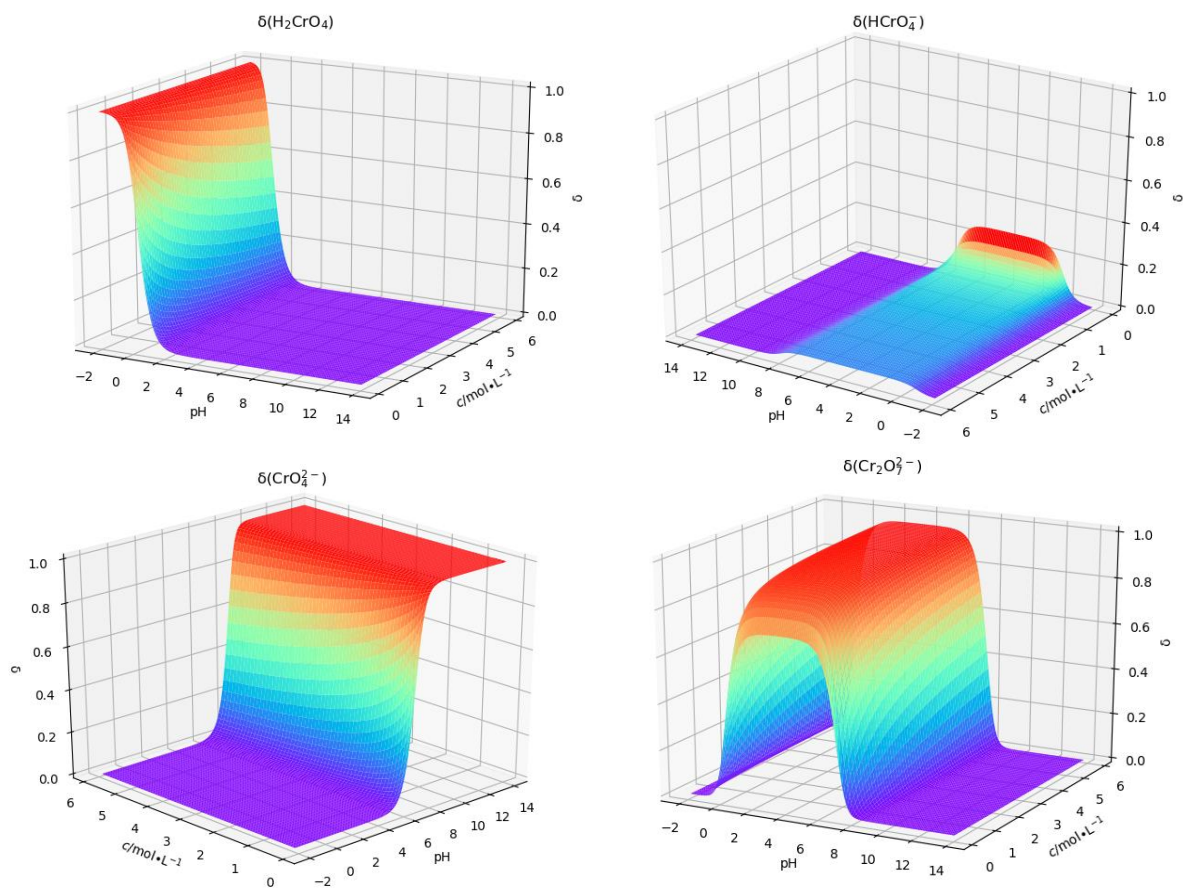


图4 Cr(VI)各离子分布分数与 pH、c 的关系曲面

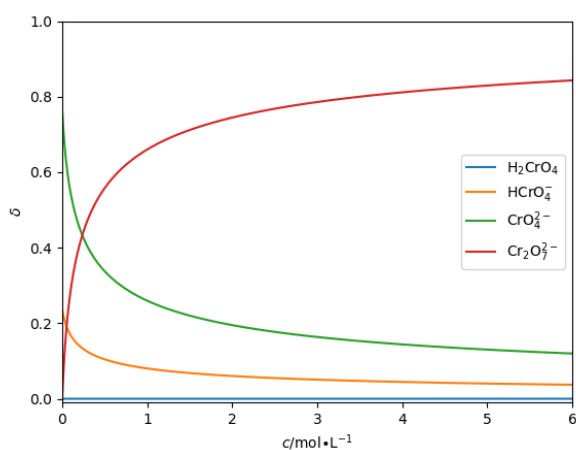


图5 pH = 7.0 时 Cr(VI)各离子分布分数与 Cr 浓度的关系曲线

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 间的平衡关系与 pH 无关，相互关联，所以有图 3、4 中的相似性，浓度较大时 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 分布分数更大，浓度极小时关系反转，在图 4、5 中有所体现。

利用 Python 将变量之间的关系可视化, 结果清晰直观, 可以从全局把握变量间的关系, 不局限于一点、一线, 这是传统分析方法难以企及的。

3 结语

相对于传统方法而言, 利用 Python 分析不需要记忆大量的近似公式及其适用条件, 只需要对不同体系的基本原理有所了解, 通过 MBE、CBE、平衡常数建立等量关系, 再将其转化为研究变量间的函数关系, 便可通过 Python 求解和绘制相关曲线。利用 Python 分析相关问题能有效减少繁杂计算, 同时能对问题有更加深入、全面的认识, 结果更加清晰直观, 从而为分析化学实验设计提供更好的决策依据。

补充材料: 可通过链接 <http://www.dxxh.pku.edu.cn> 免费下载。

参 考 文 献

- [1] 邵利民. 分析化学. 第1版. 北京: 科学出版社, 2016.
- [2] 金谷, 姚奇志, 江万权, 胡祥余, 李娇. 分析化学实验. 第1版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2010: 218–221.
- [3] 郭壮. 还原沉淀法处理含铬废水的研究及应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.