

氯化钡法测定混合碱的改进^{*}

彭国丽, 刘家春

(金陵科技学院基础课教学部, 江苏 南京 210038)

摘要: 混合碱的测定方法采用双指示剂法, 由于该法指示剂指示终点误差偏大, 而采用氯化钡法来测定混合碱, 将氯化钡法中所用的甲基橙指示剂改为改良甲基橙指示剂, 并选择 0.1 mol/L 氯化钡加入量以过量 20%, 进行氯化钡法测定混合碱的条件探索, 以提高分析结果的准确度和精密度。

关键词: 氯化钡法; 指示剂; 混合碱; 准确度

中图分类号: G 642; O 655.2

文献标识码: B

文章编号: 1672-755X(2006)04-00102-04

Improvement in Hybrid Alkali Measurement by Adopting Chlorination Barium Method

PENG Guo-li, LIU Jia-chun

(Jinling Institute of Technology, Nanjing 210038, China)

Abstract: With much margin for error in the terminal indicator when using the double indicators method in the measurement of hybrid alkali, we adopt the Chlorination barium method, exploring its condition quest in hybrid alkali measurement so as to raise the degree of accuracy the analysis result.

Key words: Chlorination barium method; indicator; hybrid alkali; degree of accuracy

在分析化学酸碱滴定中, 混合碱溶液的测定, 是配合授课的一个很好的实验, 因此一直为高等院校的分析化学实验教材所采用。混合碱分析中, 常用双指示剂法^[1]。该法由于第一计量点、第二计量点所使用的酚酞、甲基橙指示剂指示终点不灵敏, 产生较大的终点误差, 甚至导致实验失败。选用氯化钡法测定混合碱^[2], 将氯化钡法中所用的甲基橙指示剂改为改良甲基橙指示剂, 并选择 0.1 mol/L 氯化钡加入量以过量 20%, 进行多次实验, 可获得较满意的实验效果。

1 原理

1.1 指示剂的选用

甲基橙指示剂变色过程中因有过渡颜色, 不易辨别颜色的变化。改良甲基橙指由甲基橙和靛蓝(染料)组成的混合指示剂, 有变色范围窄, 变色明显的优点。靛蓝在滴定过程中不变色, 只作为甲基橙变色的背景, 它和甲基橙的酸式色(红色)加合为紫色, 和甲基橙的碱式色(黄色)加合为绿色。在滴定过程中, 该混合指示剂随 H^+ 浓度变化而发生如下颜色变化:

^{*} 收稿日期: 2006-04-22; 修回日期: 2006-10-21

作者简介: 彭国丽(1977-), 女, 江苏南京人, 工程师, 硕士, 研究方向: 网络安全。

溶液的酸度	甲基橙的颜色	甲基橙+ 靛蓝的颜色
pH≥4.4	黄	绿
pH=4.0	橙	浅灰
pH≤3.1	红	紫

可见, 单一的甲基橙由黄(或红)变到红(或黄), 中间有一过渡的橙色, 难于辨别; 加之学生刚接触定量分析操作, 更是难于掌握滴定终点的正确判定。而改良甲基橙由绿(或紫)变到紫(或绿), 不仅中间是几乎无色的浅灰色, 而且绿色与紫色明显不同, 所以变色非常敏锐, 容易辨别。因此, 在氯化钡法测定混合碱中, 以改良甲基橙指示剂代替甲基橙指示剂, 指示终点颜色由紫色至浅灰色, 颜色反差大, 学生容易观察和判断, 因此能提高滴定的准确度。

1.2 氯化钡法作用原理

以过量氢氧化钠标准溶液, 处理混合碱试液, 将试液中的碳酸氢钠转变成碳酸钠。然后用氯化钡沉淀碳酸钠, 再以酚酞作指示剂, 用盐酸标准溶液滴定过剩的氢氧化钠, 测出碳酸氢钠含量。另取等份混合碱试液, 以改良甲基橙作指示剂, 用盐酸标准溶液滴定, 以测得碳酸钠含量。

2 实验材料

2.1 试剂

- 2.1.1 0.100 0 mol/L 盐酸 用量筒量取 4.5 mL 浓盐酸, 用除去二氧化碳的蒸馏水, 稀释 1 L, 用基准的无水碳酸钠(0.110 0~0.150 0 g), 以改良甲基橙为指示剂, 标定该盐酸溶液浓度为 0.097 26 mol/L。
- 2.1.2 0.100 0 mol/L 氢氧化钠 粗称 4.2 g 分析纯氢氧化钠, 用 5 mL 蒸馏水迅速漂洗 1 次, 倾除此水, 重复两次, 然后加入 4.2 g 水, 配制 50% 的氢氧化钠溶液, 稀释至 1 L, 用分析纯邻苯二甲酸氢钾(0.410 0~0.600 0 g), 用 0.1% 酚酞作指示剂, 标定该氢氧化钠溶液浓度为 0.096 67 mol/L。
- 2.1.3 $V(\text{碳酸氢钠}):V(\text{碳酸钠})=3:1, 1:1, 3:2$ 的混合碱试液 分别用除去二氧化碳的蒸馏水配制碳酸氢钠:碳酸钠体积比为 3:1, 1:1, 3:2 的混合

- 碱试液。
- 2.1.4 无水碳酸钠(基准) 将基准无水碳酸钠放入称量瓶中, 在红外干燥箱中 100 °C 时干燥 15 h, 取出放于干燥器中, 冷却后使用。
- 2.1.5 0.1% 酚酞指示剂 0.1% 的酒精溶液。
- 2.1.6 0.1% 甲基橙指示剂 0.1% 的水溶液。
- 2.1.7 改良甲基橙指示剂 1 份 0.1% 甲基橙指示剂, 1 份 0.25% 靛蓝水溶液。
- 2.2 仪器 电子分析天平, 红外线干燥箱, PHS——3B 酸度计, 滴定管, 锥形瓶等。

3 实验

3.1 碳酸氢钠含量的测定

移取一定混合碱试液, 先加过量氢氧化钠标准溶液, 然后用氯化钡沉淀碳酸钠, 再以酚酞为指示剂, 用盐酸标准溶液滴定剩余的氢氧化钠。 C_1 、 V_1 、 C_2 、 V_2 分别为盐酸、氢氧化钠的浓度及体积, 则 $m(\text{NaHCO}_3)=[(C_2 V_2)\text{NaOH}-(C_1 V_1)\text{HCl}]\times 84.01/1\,000\text{ g}$ 。

3.2 碳酸钠含量的测定

移取等份混合碱试液, 以改良甲基橙作指示剂, 用盐酸标准溶液滴定。设消耗盐酸体积为 V_1' , 则: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)=[(C_1 V_1')\text{HCl}-(C_2 V_2)\text{NaOH}+(C_1 V_1)\text{HCl}]\times 105.99/2\,000\text{ g}$ 。

3.3 指示剂的准确性实验

用盐酸 0.100 0 mol/L 滴定 A. R. 级碳酸钠溶液, 被滴定体积为 25.00 mL, 加入酚酞指示剂 2~3 滴, 颜色由粉红到无色为第 1 计量点的终点, 记下消耗盐酸体积 V_1 , 加入改良甲基橙指示剂 2 滴, 继续滴定至颜色由绿色到灰色为第 2 计量点的终点, 记下消耗盐酸体积 V_2 。理论上 $V_1=V_2$, 实际测定数据见表 1。

3.4 碳酸氢钠、碳酸钠不同体积比的混合回收实验

配制碳酸氢钠与碳酸钠体积比不同的溶液, 分别用标准酸滴定。滴定过程同 3.1, 3.2, 测定数据见表 2, 表 3。

表 1 指示剂准确性实验
Table 1 Accuracy of indicator

酚酞、改良甲基橙			酚酞、甲基橙		
$V_1(\text{HCl})/\text{mL}$	$V_2(\text{HCl})/\text{mL}$	V_1/V_2	$V_1(\text{HCl})/\text{mL}$	$V_2(\text{HCl})/\text{mL}$	V_1/V_2
10.50	10.20	1.029 4	10.20	10.20	1.000 0
10.50	10.55	0.995 3	10.00	9.90	1.010 1
10.80	10.82	0.998 2	10.40	10.15	1.024 6
9.96	9.94	1.002 0	10.25	10.10	1.014 8
12.56	12.55	1.000 8	10.90	10.80	1.014 8
11.20	11.22	0.998 2	9.95	9.80	1.015 3
11.25	11.25	0.999 1	12.70	12.50	1.016 0
12.40	12.40	1.000 0	12.80	12.60	1.015 9
9.98	9.96	1.000 2	10.40	10.25	1.014 6
10.11	10.10	1.001 0	12.50	12.40	1.008 1
平均值	0.999 7				1.015 8
相对误差/%	0.03				1.58
标准差	$S=0.002\ 1$				$S=0.018\ 0$

用 HCl 滴定 Na_2CO_3 $V_1\text{ mL}$, 滴定 NaHCO_3 $V_2\text{ mL}$
Use HCl titration Na_2CO_3 $V_1\text{ mL}$ and NaHCO_3 $V_2\text{ mL}$

表 2 $\text{NaHCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合液的回收实验
(体积比为 $\text{NaHCO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:1$)

Table 2 Recovery of NaHCO_3 and Na_2CO_3 mixture liquid (the ratio of the physical volume is $\text{NaHCO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:1$)				g
项目	$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	$m(\text{NaHCO}_3)$	$m(\text{NaHCO}_3)+m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	$m(\text{NaHCO}_3)$
实际值	0.106 0	0.084 01	0.190 0	
测量值	0.105 9	0.083 94	0.189 8	
	0.105 9	0.083 94	0.189 8	
	0.105 9	0.083 96	0.189 9	
	0.106 0	0.083 88	0.189 8	
	0.106 0	0.083 86	0.189 9	
	0.106 0	0.083 83	0.189 8	
	0.105 9	0.083 87	0.189 9	
	0.105 9	0.083 91	0.189 8	
	0.105 9	0.084 01	0.189 9	
	0.105 9	0.083 88	0.189 8	
平均值	0.105 9	0.083 94	0.189 8	
回收率/%	99.91	99.88	99.90	
标准偏差	0.000 1	0.000 1	0.000 2	

表 3 $\text{NaHCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合液的回收实验
Table 3 Recovery experiment of NaHCO_3 and Na_2CO_3 mixture liquid

$V(\text{NaHCO}_3):\text{Na}_2\text{CO}_3=3:2$ $V(\text{NaHCO}_3):\text{Na}_2\text{CO}_3=3:1$				g
$m(\text{实际值})$	$m(\text{测量值})$	$m(\text{实际值})$	$m(\text{测量值})$	
0.1856	0.185 6	0.179 0	0.179 0	
	0.185 6		0.179 0	
	0.185 5		0.179 0	
	0.185 7		0.178 7	
	0.185 4		0.178 8	
	0.185 6		0.178 9	
	0.185 4		0.178 9	
	0.185 6		0.178 8	
	0.185 4		0.179 2	
	0.185 6		0.178 6	
平均值	0.185 5		0.178 9	
回收率/%	99.95		99.94	
标准偏差	0.000 1		0.000 2	

3.5 用酚酞、甲基橙作指示剂的对比实验(表 1, 表 4)

表 4 用酚酞、甲基橙作指示剂 $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合液的回收实验, (体积比为 $\text{NaHCO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1$) g

Table 4 Recovery experiment of $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ mixture liquid with the phenolphalein, methyl orange as indicator (the ratio of physical volume is $\text{NaHCO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1$)

项目	$m ((\text{Na}_2\text{CO}_3)$	$m (\text{NaHCO}_3)$	$m (\text{Na}_2\text{CO}_3) + m (\text{NaHCO}_3)$
实际值	0. 106 0	0. 084 01	0. 190 0
测量值	0. 104 8	0. 083 94	0. 188 7
	0. 104 8	0. 083 94	0. 188 7
	0. 104 8	0. 083 96	0. 188 7
	0. 104 7	0. 083 88	0. 188 6
	0. 104 8	0. 083 86	0. 188 7
	0. 104 8	0. 083 83	0. 188 7
	0. 104 8	0. 083 87	0. 188 8
	0. 104 8	0. 083 91	0. 188 7
	0. 104 7	0. 084 01	0. 188 7
	0. 104 8	0. 083 88	0. 188 7
平均值	0. 104 8	0. 083 94	0. 188 7
回收率/ %	98. 87	99. 88	99. 32
标准偏差	0. 001 3	0. 000 1	0. 001 4

参考文献:

[1] 华中师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学. 分析化学[M] . 1982: 213— 217.
[2] 刘 煜. 氯化钡法测定混合碱[J] . 辽宁师专学报, 2001(3): 30— 32.
[3] 张新华. 混合碱测定中难溶盐的影响及排除[J] . 内蒙古石油化工, 2000(3) : 87— 90.

4 小结与讨论

1) 0. 1 mol/L 氯化钡加入量以过量 20% 为宜, 过量太多, 不仅浪费试剂, 还会发生盐效应和配位效应。

2) 所测的终点体积均在 PHS——3B 酸度计指示滴定终点下测定。

3) 由于有碳酸钡白色沉淀为衬托^[3], 指示终点颜色由红色变为无色, 易于观察, 且改用改良甲基橙指示剂, 使得测定结果的相对误差由 1. 58 % 减至 0. 03 %, 即准确度提高一个数量级; 测得精密度同样提高由 0. 018 减至 0. 002 1。从而提高了测定碳酸钠的准确度, 减少了测量误差, 但在滴定过程中应注意: ①在终点附近应剧烈振荡锥形瓶, 驱除二氧化碳, 因碳酸只能慢慢分解成二氧化碳, 易形成二氧化碳的过饱和溶液而影响滴定的准确度。②在称重样品时, 为避免纯碱样品的吸湿, 应迅速盖好称量瓶盖, 快速完成称量操作, 以得到准确的重量。这样, 才能取得较满意实验效果。此法优于双指示剂法, 虽然操作略复杂, 但测量结果准确, 值得推广。