

混合碱测定中难溶盐的影响及排除

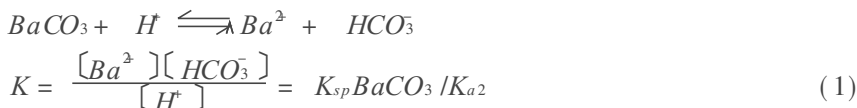
张新华

(内蒙电大乌海分校)

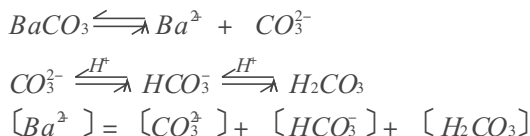
关键词 混合碱 难溶盐

混合碱的测定分析中,常采用双指示剂法,此法操作简单,但因终点观察不明显,有 1% 左右的误差。若要求测定结果较准确,一般用氯化钡法,即向试样中加入 BaCl_2 ,使 CO_3^{2-} 生成难溶 BaCO_3 沉淀,以酚酞作指示剂滴定 NaOH 。但在用酚酞作指示剂时,碳酸盐被滴定到 HCO_3^- 形式时, BaCO_3 会对测定产生影响,本文就从滴定误差角度讨论难溶盐对混合碱测定中的影响及排除方法。

以 0.1000mol/L HCl 为滴定剂,用酚酞作指示剂时,难溶盐 BaCO_3 会发生转化,即:



1. 此时若按化学计量关系加入定量 BaCl_2 (Ba^{2+} 无过量),滴定到终点时,溶液中 Ba^{2+} 的浓度决定于 BaCO_3 沉淀的转化,溶液有以下平衡关系:



根据 HCO_3^- 的分布系数 $\delta_{\text{HCO}_3^-}$ 得到:

$$[\text{HCO}_3^-] = W_{\text{HCO}_3^-} ([\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]) = W_{\text{HCO}_3^-} [\text{Ba}^{2+}] \quad (2)$$

$\text{pH} = 9$ 时, $\delta_{\text{HCO}_3^-} = 0.945$,代入 (1) 式

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K[\text{H}^+]}{K_{sp}\text{BaCO}_3} = 3.1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$$

将 $[\text{Ba}^{2+}]$ 代入 (2) 式可计算出终点时溶液中 HCO_3^- 的浓度为:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.9 \times 10^{-4} \text{mol/L}$$

设 NaOH 消耗标准盐酸的体积在 20ml 左右,达到终点时溶液的总体积约 50ml $\text{pH} = 9$ 时, $\delta_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 极小,为 0.002 ,因此生成 H_2CO_3 形式所消耗盐酸的量可以忽略,所以,由 BaCO_3 转化所消耗标准盐酸的体积约为:

$$\frac{2.9 \times 10^{-4} \times 50}{0.10} = 0.14(\text{ml})$$

由此引起的测定误差为:

$$\text{TE}\% = \frac{0.14}{20} \times 100\% = 0.7\%$$

已超出了滴定的一般误差要求

2. 加入过量的 BaCl_2 ,由 Ba^{2+} 的大量存在,会使 BaCO_3 的转化减小,从而降低测定误差。

按照常量分析的要求,当 BaCO_3 消耗标准盐酸的体积小于 0.02ml ,其影响即可忽略,即: $[\text{HCO}_3^-]$

$$= \frac{0.02 \times 0.10}{50} = 4.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

由 (1) 式:

(下转第 90 页)

实际生产过程中,由于取消了三级蒸汽喷射泵,所以循环冷却水用量也明显降低。

由上可知,由于工艺设计合理,在生产节能降耗方面,新工艺的节约情况是非常可观的,从而生产制造成本也大大降低。

4 新工艺产品质量情况

下表是我厂 3~ 6 月份生产中,对产品主要理化指标的检验结果与国标 (GB13206- 91)中优等品指标的比较表:

化验项目	GB13206- 91 优等品指标	3~ 6月份产品质量检验 平 均 数
色泽, HaEen ≤	20	10
甘油含量, % ≥	98. 5	99. 1
硫酸化灰分, % ≤	0. 01	0. 0028
皂化当量, mmol /100g ≤	0. 64	0. 067
其它指标	均符合国标优等品指标	

从表中可以看出,由新工艺生产出的产品质量均优于国标优等品指标,另外还能满足某些厂家的特殊检验要求(如耐高温加热试验等),因此深受客户欢迎。

5 结论

通过生产实践证明,精制甘油新工艺是合理可行的。其优点是①有效地降低了能源动力消耗;②明显提高了产品质量;③操作简单易掌握。而这些特点正是现代企业管理所需要的。

参考文献

1 射劲松编译.《甘油》.轻工业出版社,1984. 2

2 《甘油生产基本知识》.四川省轻工业协会日化学会主编.轻工业出版社,1985. 7

3 庄玉九.金凤鸣编.《肥皂.甘油及常用原料分析汇编》.轻工业出版社,1995. 2

(上接第 87页)

$$[Ba^{2+}] = K \cdot \frac{[H^+]}{[HCO_3^-]} = 9.1 \times 10^{-3} mol/L$$

就是说,当溶液中过量 Ba²⁺ 浓度大于 0. 01ml/L时,由 BaCO₃ 转化所引起的测定误差将小于 0. 1%。

综上所述,当被测混合碱样品中含有难溶性碳酸盐时,对测定结果造成的误差约为 1%,如果向被测试样中加入一定量过量 Ba²⁺ 离子,则可消除所产生的误差。

参考文献

1 武汉大学主编.分析化学,1982

2 华中师范大学等.分析化学,1986

3 谈慧英编.分析化学实验,1985

4 徐昌华编.化验员必读,1994